

1906.

LIBRARY  
MICHIGAN STATE NORMAL  
COLLEGE

N<sup>o</sup> 11.

# ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 21. HEFT 1.

DER GANZEN REIHE 326. BANDES 1. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEHEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT FÜNF TAFELN.



LEIPZIG, 1906.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ROSSPLATZ 17.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 15 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.*

*Ausgegeben am 25. Oktober 1906.*

# Inhalt.

	Seite
1. Heinrich Schnell. Untersuchungen am Funkeninduktor mit Quecksilberunterbrecher. (Hierzu Taf. I u. II, Figg. a bis r.)	1
2. W. Jaeger und H. v. Steinwehr. Eichung eines Berthelot'schen Verbrennungskalorimeters in elektrischen Einheiten mittels des Platinthermometers . . . . .	23
3. W. Jaeger. Über das Drehspulengalvanometer . . . . .	64
4. Ernst Angerer. Bolometrische Untersuchungen über die Energie der X-Strahlen. (Hierzu Taf. III—V.) . . . . .	87
5. G. Melander. Über die Erregung statischer elektrischer Ladungen durch Wärme und Bestrahlung . . . . .	118
6. P. Drude †. Beeinflussung einer Gegenkapazität durch Annäherung an Erde oder andere Leiter . . . . .	123
7. W. Zernov. Über absolute Messungen der Schallintensität .	131
8. H. Zickendraht. Über die Oberflächenspannung geschmolzenen Schwefels . . . . .	141
9. Richard Thöldte. Über die durch einen mechanischen Einfluß herbeigeführte Leitungsfähigkeit des Kohärens . . . . .	155
10. Otto Brill. Über die Dampfspannungen von flüssigem Ammoniak . . . . .	170
11. O. Lehmann. Erweiterung des Existenzbereiches flüssiger Kristalle durch Beimischungen . . . . .	181

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Prof. Dr. W. Wien, Würzburg, Pleiherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Zitate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

## Ich biete käuflich an:

1 Annalen der Physik v. Wiedemann, Bd. 57—69, Hlbfrzbd.; 1 do. v. Drude, Bd. 1—13, Hlbfrzbd.; Bd. 14—20, broch.; 1 Beiblätter, Bd. 20—27, Hlbfrzbd.; Bd. 28—30, broch. Durchweg gut erhalten.

Buchhandlung Benno Goeritz, Braunschweig.



Seite

1

23

64

87

118

123

131

141

155

170

181

ten  
ien  
essee

in  
zu

den  
mu-  
den  
nau

otes  
ten  
na,

do.  
er,



ANNALEN  
DER  
PHYSIK.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE.

BAND 21.



VERLAG VON JOHANN AMBRONIUS BARTH.

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY

ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION

1777

# ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREIN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 21.

DER GANZEN REIHE 326. BAND.

30065

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT NEUN FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1906.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.



# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 21.

### 1. Untersuchungen am Funkeninduktor mit Quecksilberunterbrecher; von Heinrich Schnell.

(Hierzu Taf. I u. II, Figg. a bis c.)

Es darf wohl jetzt als feststehend angesehen werden, daß dem Kondensator des Funkeninduktors eine viel weiter gehende Wirkung zukommt, als ihm früher zugeschrieben wurde, indem nämlich die elektrischen Schwingungen, die in dem von der Primärspule und dem Kondensator gebildeten Schwingungskreis nach der Unterbrechung des Primärstromes entstehen, die hohe Spannung in der Sekundärspule induzieren. Schon Colley ist bei seiner Arbeit über den Sekundärfunken<sup>1)</sup> von dieser Vorstellung ausgegangen, und ebenso hat Klingelfuss seine Untersuchungen am Funkeninduktor<sup>2)</sup> auf dieser Theorie aufgebaut. Auch hat Zenneck<sup>3)</sup> diese Schwingungen mit Hilfe der Braunschen Röhre objektiv dargestellt.

Ich habe nun ebenfalls diese Schwingungen, die ich mit dem Oszillographen dargestellt habe, photographisch aufgenommen, zugleich aber auch in derselben Weise die Stromverhältnisse im Sekundärkreis untersucht. In der vorliegenden Arbeit will ich zunächst an Hand der gemachten photographischen Aufnahmen die Ergebnisse meiner Untersuchungen darlegen und im Anschluß daran die mathematische Theorie des Induktors behandeln.

#### I. Objektive Darstellung der Stromkurven.

Mir stand ein Kohlscher Funkeninduktor mit Motor-quecksilberunterbrecher von 40 cm Schlagweite zur Verfügung. Ich ließ auf der Welle des Motors eine schräg abgeschnittene zylindrische Holzscheibe befestigen und auf der Seite des

1) R. Colley, Wied. Ann. 44. p. 109. 1891.

2) F. Klingelfuss, Ann. d. Phys. 5. p. 837. 1901; 9. p. 1198. 1902.

3) J. Zenneck, Ann. d. Phys. 13. p. 819. 1904.



Bockes ein Tischchen anbringen, das einen drehbaren, vertikalen Bolzen trägt. Auf diesem sitzt am oberen Ende ein Spiegel und an der Seite ein Stift, der durch eine Feder gegen die schräge Stirnfläche der Holzscheibe gedrückt wird. Bei einer Umdrehung des Motors muß der gegen die Holzscheibe gedrückte Stift und mit ihm der drehbare Bolzen mit Spiegel einen Hinundhergang beschreiben. Diese Bewegung ist, wie leicht einzusehen, sinusförmig. Der Spiegel reflektiert das vom Spiegelchen der Oszillographenschleife kommende Licht auf einen Schirm, und daher muß die seitliche Bewegung des Lichtfleckes auf dem Schirm einer Pendelbewegung von gleicher Amplitude kongruent sein. Die Bewegungen des Spiegels und des Motors sind synchron, und die bei den einzelnen Motorumdrehungen von dem Lichtfleck auf dem Schirm erzeugten Bilder müssen sich decken. Dies geschieht jedoch nicht genau und zwar deswegen, weil der Unterbrecherstift wegen der Erschütterung des Quecksilbers nicht gleichmäßig austritt. An sich sollte ja der Spiegel sowohl beim Ein- als auch beim Austritt des Unterbrecherstiftes aus dem Quecksilber bei allen Umdrehungen immer die gleiche Stellung haben, was auch beim Eintritt in das Quecksilber regelmäßig geschieht, jedoch, wie

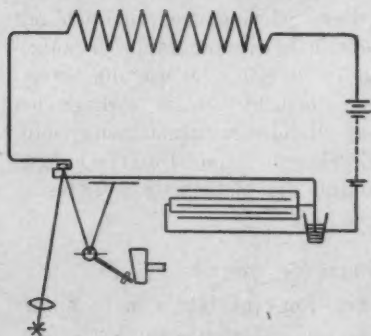


Fig. 1.

gesagt, nicht beim Austritt. Die hier reproduzierten Bilder wurden daher mit einem Momentenschlüssel aufgenommen, der so gestellt war, daß die Belichtungsdauer mit der Umlaufzeit des Motors übereinstimmte.

Schaltet man nun die Oszillographenschleife so, wie es die Fig. 1 zeigt, in den Stromkreis ein und setzt an Stelle der Spule einen Flüssigkeitswiderstand, so daß sich keine merkliche Selbstinduktion im Stromkreis befindet, so erhält man die Fig. a. Wie aus der Fig. 1 ersichtlich ist, wird, sobald der Unterbrecherstift in das Quecksilber eintaucht, der Strom

geschlossen, der von der Batterie durch den Unterbrecher nach dem Oszillographen und dem Widerstand zu der Batterie zurückfließt. Der Kondensator ist unterdessen kurz geschlossen. Sobald der Unterbrecherstift aus dem Quecksilber heraustritt, wird der Strom unterbrochen und fällt sofort auf Null ab, da bei dem Fehlen der Selbstinduktion kein Extrastrom auftritt. Fig. *a* zeigt das dem geschilderten Vorgang genau entsprechende Bild. Wenn der Lichtzeiger auf seinem Wege nach links bei *A* angelangt ist, wird der Strom geschlossen, der sofort bis *B* ansteigt und während des ganzen Stromschlusses seine Stärke beibehält. Nachdem sich der Lichtzeiger bis *C* und wieder zurück nach *B* bewegt hat, findet hier die Stromunterbrechung statt. Der Strom sinkt sofort auf Null und bleibt so, bis der Lichtzeiger nach *D* und wieder zurück nach *A* gegangen ist. Damit hat der Motor einen Umlauf vollendet, und nun wiederholt sich derselbe Vorgang immer wieder aufs neue. Die Wellenlinien bei *A* und *B* kommen von der Eigenschwingung des Oszillographen; sie sind hier etwas unregelmäßig, da die Schleife nicht gleichmäßig gespannt war. Der Stromschluß findet regelmäßig bei *A* statt, dagegen schwankt die Unterbrechungsstelle *B*, wie schon erwähnt, hin und her. Daß also, wie in unserem Bilde, Stromschluß und -öffnung an derselben Stelle geschehen, ist Zufall.

#### a) Die Stromkurven des Primärkreises.

Schaltet man an Stelle des Flüssigkeitswiderstandes jetzt die Primärspule des Funkeninduktors, aber ohne übergeschobene Sekundärspule, — eine Anordnung, wie sie in der Fig. 1 dargestellt ist —, so erhält man ganz andere Bilder. Bei Verwendung eines Kondensators von etwa 0,4 Mikrofarad wurde die Fig. *b* und bei einem von etwa 1,2 Mikrofarad die Fig. *c* erhalten. Wegen der großen Selbstinduktion der Spule steigt der Strom nach dem Schluß bei *A* langsam an, ohne in der Zeit, in der der Lichtzeiger nach *B* und *C* geht, die Stromstärke zu erreichen, die sich für die angelegte Spannung und den Widerstand der Spule nach dem Ohmschen Gesetze berechnet, wie man durch Anhalten des Motors feststellen kann. Man muß daher, um in der Primärspule eine bestimmte maximale Magnetisierungsstromstärke — nach dem Vorgange von

Klingelfuss soll im folgenden der nach dem Eintauchen des Unterbrecherstiftes in der Primärspule entstehende Strom immer der Magnetisierungsstrom genannt werden — zu erhalten, eine viel größere Spannung anlegen, als sich nach dem Ohmschen Gesetze ergeben würde. Wie die Figg. *b* und *c* weiter zeigen, treten nach der Unterbrechung des Stromes bei *C* Sinusschwingungen auf, die natürlich nur zwischen den Belegen des Kondensators durch die Primärspule hindurch stattfinden können. Nachdem der Unterbrecherstift aus dem Quecksilber ausgetreten ist, bilden Kondensator und Spule einen Schwingungskreis, in dem der bei der Stromunterbrechung induzierte Extrastrom hin und her schwingt. Da sich die Kapazitäten der für die beiden Figuren benutzten Kondensatoren wie 1:3 verhalten, so stehen die Schwingungszeiten nach der Theorie im Verhältnis  $1:\sqrt{3} = 1:1,7$ , was durch die Figuren bestätigt wird. Die Schwingungen klingen rasch ab, und wenn der Lichtzeiger wieder nach *A* zurückgekehrt ist, beginnt der ganze Vorgang von neuem. Die Figuren lassen ebenso wie die oben erwähnten Zenneckschen Figuren keinen Zweifel, daß der sogenannte Extrastrom elektrische Schwingungen macht.

Wird der Kondensator ganz ausgeschaltet, so erhält man die Fig. *d*. Hier schließen an die Unterbrechungsstelle *C* keine Schwingungen an, sondern der Strom sinkt allmählich, indem der hochgespannte Extrastrom eine Funkenbrücke bildet. Erst bei *E* bricht der Strom ab. Die kleinen Wellen, die sich dann noch anschließen, in unserer Figur allerdings schlecht zu sehen sind, entsprechen den Eigenschwingungen der Oszillographenschleife. Ein ganz entsprechendes Bild erhält man, wenn man den Kondensator zu klein wählt.

Schiebt man nun über die Primärspule die Sekundärspule und schließt diese metallisch kurz oder läßt einen kurzen Funken übergehen, so erhält man die Fig. *e* bei Anwendung des Kondensators von 0,4 Mikrofarad und die Fig. *f* bei 1,2 Mikrofarad. Man sieht, daß jetzt die Schwingungen viel rascher geschehen, was sich durch die Rückwirkung des Sekundärstromes erklärt.

Ehe ich nun die Stromkurven im Primärkreise, die entstehen, wenn die Sekundärfunken sehr lang oder unterbrochen sind, bespreche, will ich die Stromverhältnisse im Sekundärkreis betrachten.

## b) Die Stromkurven des Sekundärkreises.

Schaltet man die Oszillographenschleife in den Sekundärstromkreis ein, so bleibt sie vollständig unbeweglich, da die Intensität des Sekundärstromes zu klein ist. Ich transformierte daher den hochgespannten, schwachen Sekundärstrom in einen niedriger gespannten Strom von größerer Intensität in der Weise, daß ich ihn noch durch die Sekundärspule eines anderen, kleineren Induktors gehen ließ, in dessen Primärkreis der Oszillograph eingeschaltet war. Den Erfolg dieser Transformation zeigt zunächst die Fig. *g*, die entsteht, wenn sich die Spitze und Platte des Funkenständers berühren oder die Länge der Funkenstrecke bei großer primärer Magnetisierungsstromstärke bis zu einigen Millimetern beträgt. Ich bemerke hier im allgemeinen, daß der Funke immer zwischen positiver Spitze und negativer Platte übergang. Als Kondensator ist bei dieser und den folgenden Figuren mit Ausnahme von *h'* immer der große von 1,2 Mikrofara benutzte worden.

Verlängert man die sekundäre Funkenstrecke allmählich bis zum Erlöschen, so erhält man bekanntlich zwei deutlich voneinander verschiedene Funkenarten. Bei kleiner Funkenlänge erhält man einen dicken, rötlich umsäumten, bei größerer Funkenstrecke einen dünnen, blauen Funken. Den ersteren nennt Klingelfuss Funke mit Aureole, den letzteren blauen Funken. Auch mit dem Gehör kann man beide Funkenarten voneinander unterscheiden. Der Funke mit Aureole wird von einem gleichmäßig sausenden, der blaue Funke von einem unruhig knatternden Geräusch begleitet. Die Länge, bei der der Funke mit Aureole in den blauen Funken übergeht, hängt von der Stärke des Primärstromes ab.

Auch der Oszillograph läßt den Unterschied zwischen beiden Funkenarten deutlich erkennen. Fig. *h* gibt die Stromkurve eines Funkens mit Aureole von einigen Zentimetern Länge, ebenso *h'*, wogegen die Figg. *i* bis *m* Stromkurven des blauen Funkens darstellen. Bei der Aufnahme der vier letzten Figuren wurde die induzierende Primärstromstärke unverändert gelassen, dagegen die sekundäre Funkenlänge verschieden groß gewählt. Bei *l* war die Funkenlänge größer als bei *i* und *k* und bei *m* ging der Funke gerade noch regelmäßig über.

Diese Strombilder ergeben nun einige interessante Resultate. Zunächst zeigt der von *A* über *B* bis *C* reichende Teil der Fig. *g*, daß in der Sekundärspule beim Schluß und Ansteigen des Primärstromes ein Strom induziert wurde. Die anderen Figg. *h* bis *l* zeigen diesen Strom nicht an. Da die Fig. *g* nur erhalten wird, wenn die Sekundärspule metallisch kurz geschlossen ist, oder bei großer Primärstromstärke mit einer Funkenstrecke von höchstens einigen Millimetern Länge belastet ist, so geht daraus hervor, daß der beim Schluß des Primärstromes induzierte Sekundärstrom stets durch eine Luftstrecke von einigen Millimetern unterdrückt wird, ein Resultat, das ja bekannt ist.

Mit dem Einsetzen der Schwingungen im Primärkreis wird dagegen in der Sekundärspule eine sehr viel höhere Spannung induziert, die einen Funkenstrom hervorbringt, der große Luftstrecken zu durchbrechen vermag. Betrachten wir zunächst die Fig. *h*, das Strombild einer Funkenentladung mit Aureole! Sehen wir zunächst von den Schwingungen ab, indem wir uns eine Mittellinie durch sie gezogen denken, so erkennen wir, wie durch die erste Halbschwingung des Primärstromes ein Strom induziert wird, der zu einem bestimmten Maximum ansteigt und dann allmählich abfällt, bis er bei *F* die Luftstrecke nicht mehr zu durchschlagen imstande ist und abbricht. Über diesen Strom lagern sich dann Schwingungen, die, wie ein Vergleich der Figg. *h* und *f* zeigt, von gleicher Periode wie die zugehörigen Primärschwingungen sind und von diesen induziert werden. Um die Perioden der Primär- und Sekundärschwingungen miteinander vergleichen zu können, war bei der Aufnahme der Figg. *e* und *f* die Sekundärspule des kleinen Transformationsinduktors mit eingeschaltet. Nimmt man die Fig. *h* mit dem Kondensator von 0,4 Mikrofara auf, was in der Fig. *h'* geschehen ist, so zeigt sich die Schwingungsperiode in Übereinstimmung mit der der Fig. *e*. Der Funke mit Aureole ist also ein Gleichstrom, der rasch von Null zu einem Maximum ansteigt, dann langsam abfällt und dabei periodische Schwankungen seiner Intensität erfährt. Seine Dauer ist um so länger, je kürzer die Funkenstrecke und je größer die Primärstromstärke ist. Auch Klingelfuss hat diesen eigentümlichen Charakter des Aureolenfunkens fest-

gestellt.<sup>1)</sup> Insbesondere lassen sich die Figg. 24 und 25 seiner Arbeit in Übereinstimmung mit meiner Fig. *h* deuten. Die Fig. *g* zeigt noch, daß die Richtungen der beiden in der Sekundärspule bei Stromschluß und -öffnung des Primärstromes induzierten Ströme entgegengesetzt sind.

Verlängert man die Funkenstrecke, so weicht die Stelle *F* wo der Strom abbricht (vgl. Fig. *h*), immer mehr nach *E* hin zurück, und zugleich nähert sich der obere Umkehrpunkt der Schwingungen immer mehr der Nullage *BD*, bis die Stromkurve schließlich die Form der Fig. *i* annimmt. Bei weiterer Verlängerung der Funkenstrecke schwingt der Strom sogar auf die andere Seite der Nullage hinüber, wie bei *l*, und besteht schließlich, unmittelbar bei dem Maximum der erreichbaren Funkenlänge, nur noch aus einem Kurvenzweig, wie bei Fig. *m*. Mit der Fig. *i* nimmt der Funke deutlich den Charakter des blauen Funkens an.

Die ganzen Unterschiede in der Beschaffenheit des Sekundärstromes erklären sich nun aus den Dämpfungsverhältnissen. Der Sekundärstrom besteht, wie aus unseren Figuren hervorgeht, aus zwei Teilen: einem Gleichstrom, der, wie später theoretisch gezeigt werden wird, nach der Formel  $Ae^{-\frac{R_2}{L_2}t}$  ( $w_2$  ist der Widerstand und  $L_2$  die Selbstinduktion des Sekundärkreises) verläuft und daher weiterhin der Exponentialstrom heißen soll, und einer darüber gelagerten Schwingung. Die Dämpfung des Exponentialstromes ist direkt proportional dem Widerstand des Sekundärkreises und umgekehrt proportional der Selbstinduktion der Sekundärspule, wogegen die Dämpfung der Schwingungen hauptsächlich von den Verhältnissen des Primärkreises abhängig ist. Diese darf nach den späteren theoretischen Erörterungen annähernd auch direkt proportional dem Widerstand und umgekehrt proportional der Selbstinduktion der Primärspule gesetzt werden. Nun wächst aber bei einer Spule der Widerstand mit der Windungszahl einfach, dagegen die Selbstinduktion mit deren Quadrat. Es muß daher, da die Windungszahl der Sekundärspule sehr viel größer ist, als die der Primärspule, die Dämpfung des Exponentialstromes bei kurz geschlossener Sekundärspule sehr viel kleiner sein als die der

1) F. Klingelfuss, Ann. d. Phys. 9. p. 1198. 1902.



übergelagerten Schwingungen, wie ja auch Fig. *g* zeigt. Schaltet man aber eine Luftstrecke in den Sekundärkreis ein, so wird dessen Widerstand stark vergrößert, und die Dämpfung des Exponentialstromes muß dementsprechend zunehmen, wogegen die Dämpfung der Schwingungen dadurch nicht oder kaum berührt wird. So ist in der Fig. *h* die Dämpfung des Exponentialstromes schon größer als bei *g*, bei *i* ist die Dämpfung des Exponentialstromes und der Schwingung etwa gleich, und bei *l* und *m* ist der Exponentialstrom sogar stärker gedämpft als die Schwingung, so daß die Schwingung bei *l* auf die andere Seite der Nullage übergreifen kann.

Es bleibt jetzt noch die Erklärung der scheinbaren Unregelmäßigkeiten, die auf den Kurven der Figg. *i* bis *m* zu sehen sind, übrig. Diese kann jedoch erst am Schlusse des folgenden Abschnittes erfolgen.

Schließlich sei noch auf die Arbeit von Colley<sup>1)</sup> hingewiesen, der den Sekundärstrom in anderer Weise experimentell untersucht hat und zum Teil zu ähnlichen Ergebnissen wie die vorliegenden gelangt ist.

c) Die Stromkurven im Primär- und Sekundärkreis bei vollständig geöffnetem Sekundärkreis.

Verlängert man die Sekundärfunkenstrecke so weit, daß kein Funke mehr übergeht, so erhält man wieder andere Stromkurven, sowohl im Primär- wie im Sekundärkreis. Figg. *n* und *o* sind dann die Strombilder im Primärkreis, die erstere bei dem Kondensator von 1,2 Mikrof., die letztere bei 0,4 Mikrof. Beide Figuren zeigen, wie nach der Unterbrechung des Magnetisierungsstromes eine größere Schwingung einsetzt, der sich eine kleinere überlagert. Die entsprechenden Kurven des Sekundärkreises sind in den Figg. *p* und *q* dargestellt, die dasselbe Bild der Überlagerung zweier Schwingungen zeigen, und zwar sind die sekundären Schwingungen mit den zugehörigen primären synchron und die größeren Schwingungen sind in den sekundären Kurven flacher.

In den Figg. *n* bis *q* haben wir nun eine sehr hübsche Demonstration des Schwingungszustandes, der in zwei ge-

1) R. Colley, l. c.



koppelten Schwingungskreisen entsteht. Sobald der Sekundärfunke nicht mehr übergeht, bildet nämlich die Sekundärspule auch einen Schwingungskreis mit einer sehr großen Selbstinduktion und einer kleinen Kapazität, die sich aus der der Spule selbst und der des angehängten Funkenständers zusammensetzt. Dieser Schwingungskreis ist nun mit dem von der Primärspule und dem Kondensator gebildeten Kreis magnetisch gekoppelt, und für solche zwei magnetisch gekoppelte Schwingungssysteme hat zuerst Oberbeck gezeigt<sup>1)</sup>, daß in beiden Systemen zwei übereinander gelagerte Schwingungen entstehen müssen. Dasselbe ist dann ganz allgemein für irgend zwei gekoppelte Schwingungssysteme von M. Wien<sup>2)</sup> nachgewiesen worden, der die Ergebnisse seiner Rechnungen für ungedämpfte Systeme in folgenden Satz zusammenfaßt: „Jedes der beiden Systeme macht freie Schwingungen nach seiner Eigenperiode, die etwas durch die Verkoppelung verändert ist. Außerdem macht jedes System erzwungene Schwingungen nach der — etwas veränderten — freien Periode des anderen Systems.“ Die Änderung der Eigenperioden beider Systeme geschieht in der Weise, daß die Schwingungsdauer der langsameren Schwingung etwas vergrößert, die der schnelleren Schwingung etwas verkleinert wird, und dies um so mehr, je kleiner die Differenz der beiden Eigenperioden ist. Demgemäß entspricht die größere Welle in den Figg. *n* bis *q* jedesmal der etwas verlängerten Eigenperiode der Primärschwingung, und die übergelagerte kürzere Welle der etwas verkleinerten Eigenperiode der Sekundärschwingung.

Nach dem Vorstehenden erklären sich auch die scheinbaren Unregelmäßigkeiten auf den Stromkurven der Figg. *i* bis *m* als die übergelagerten Eigenschwingungen der Sekundärspule. Es schwingt also ein Teil des Stromes in der Sekundärspule zwischen den Enden hin und her. In den Figg. *l* und *m* sieht man, wie vor der Entstehung der ersten Pulsation eine Schwingung in der Spule hin und her gegangen ist; offenbar reicht die zuerst induzierte Spannung nicht aus, die Luftstrecke zu durchschlagen, so daß sich der Strom an den Enden

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 55. p. 623. 1895.

2) M. Wien, Wied. Ann. 61. p. 151. 1897.

anstaut und zurückschwingt. Auch nach dem Aufhören der Pulsation finden noch Schwingungen in der Spule statt. Die entsprechenden Strombilder des Primärkreises, wovon hier keine reproduziert sind, zeigen ebenfalls die Überlagerung zweier Schwingungen. Der blaue Funkenstrom besteht also aus einer bis mehreren Strompulsationen mit überlagerten Eigenschwingungen des Sekundärkreises.

Bei Anlegung einer Kapazität von etwa 500 cm an die Enden der Sekundärspule wurde in dieser das Strombild  $r$  erhalten. Hier entspricht die längere Welle der Eigenschwingung des Sekundärkreises und die darüber gelagerte kürzere Welle der des Primärkreises. Man könnte annehmen, daß durch Ändern etwa der Kapazität des Sekundärkreises beide Schwingungen zum Zusammenfallen gebracht werden können. Dies ist jedoch nicht möglich, denn M. Wien hat für solche Systeme gezeigt, „daß ein vollständiges Unisono im allgemeinen nicht zu erreichen ist, auch wenn die Schwingungszahlen der Einzelsysteme genau übereinstimmen“.

Bei genauerer Betrachtung der Figg.  $n$  bis  $r$  sieht man, daß auch jedesmal bei dem Schluß des primären Magnetisierungsstromes eine Schwingung in dem Primär- wie in dem Sekundärkreise entsteht. Es ist das die Eigenschwingung des Sekundärkreises, die auf den Primärstrom zurückwirkt.

Zum Schluß will ich noch bemerken, daß den aufgenommenen Stromkurven zwei Mängel anhaften. Es ist nämlich erstens nicht möglich gewesen, die Tourenzahl des Motors immer genau gleich zu halten, wodurch kleine Ungleichheiten in den Wellenlängen, wo absolute Gleichheit bestehen muß, entstanden sind. Und zweitens hat sich zuweilen die Eigenschwingung der Oszillographenschleife störend bemerkbar gemacht, so z. B. bei den Figg.  $e$  und  $h$ , wo die große Amplitude der zweiten Schwingung dadurch entstanden ist, daß die Eigenschwingung des Oszillographen mit der elektrischen Schwingung nahezu synchron ist. Ferner wird die überlagerte Schwingung bei den Figg.  $n$  bis  $q$  durch die Eigenschwingung des Oszillographen beeinträchtigt, wie ich bei Verwendung eines anderen Oszillographen feststellen konnte. Diese den Figuren anhaftenden Mängel sind jedoch nicht derart, daß die Richtigkeit der gezogenen Schlüsse dadurch in Frage gestellt würde.

## II. Mathematische Theorie.

- a) Stromspannung und -stärke im primären Schwingungskreise bei geschlossener Sekundärspule.

Nach den oben gemachten Darlegungen bilden die Primärspule und der Kondensator nach der Unterbrechung des Magnetisierungsstromes einen Schwingungskreis. Ist die Sekundärspule metallisch oder durch ein ionisiertes Gas geschlossen, so gilt folgendes Gleichungssystem:

$$(1) \quad \begin{cases} i_1 w_1 + L_1 \frac{di_1}{dt} + M \frac{di_2}{dt} = v_1, \\ i_2 w_2 + L_2 \frac{di_2}{dt} + M \frac{di_1}{dt} = 0, \\ i_1 = -C_1 \frac{dv_1}{dt}, \end{cases}$$

wobei sich der Index 1 auf die primäre und der Index 2 auf die sekundäre Spule bezieht, und  $i$  die Stromstärke,  $w$  der Widerstand,  $L$  der Selbstinduktionskoeffizient,  $M$  der Koeffizient der gegenseitigen Induktion,  $v_1$  die Potentialdifferenz und  $C_1$  die Kapazität des Kondensators bedeutet. Daraus ergeben sich dann die beiden simultanen Differentialgleichungen:

$$(2) \quad \begin{cases} L_1 \frac{d^2 i_1}{dt^2} + w_1 \frac{di_1}{dt} + \frac{i_1}{C_1} + M \frac{d^2 i_2}{dt^2} = 0, \\ M \frac{d^2 i_1}{dt^2} + L_2 \frac{d^2 i_2}{dt^2} + i_2 w_2 = 0, \end{cases}$$

deren Lösung zu einer linearen Differentialgleichung dritter Ordnung führt, die sich zwar leicht auflösen läßt, aber kein übersichtliches Resultat ergibt.

Zu einem durchsichtigeren Ergebnis gelangt man indessen, wenn man die Dämpfungsgrößen  $w_1$  und  $w_2$  gleich Null setzt, wodurch man allerdings nur zu angenäherten Resultaten gelangt. Die so vereinfachten Gleichungen (1) lauten dann:

$$(1) \quad \begin{cases} L_1 \frac{di_1}{dt} + M \frac{di_2}{dt} = v_1, \\ L_2 \frac{di_2}{dt} + M \frac{di_1}{dt} = 0, \\ i_1 = -C_1 \frac{dv_1}{dt}, \end{cases}$$

woraus man durch Elimination von  $i_1$  und  $i_2$  die Gleichung erhält:

$$(3) \quad (L_1 L_2 - M^2) C_1 \frac{d^2 v_1}{dt^2} + L_2 v_1 = 0.$$

Setzt man zur Integration dieser Gleichung  $v = e^{\alpha t}$ , so bestimmt sich  $\alpha$  aus der charakteristischen Gleichung:

$$(L_1 L_2 - M^2) C_1 \alpha^2 + L_2 = 0$$

zu

$$\alpha = \pm i \sqrt{\frac{L_2}{(L_1 L_2 - M^2) C_1}}.$$

Bei vollständig starrer Koppelung, wenn beide Stromkreise ihre sämtlichen Kraftlinien gemeinsam haben, ist  $M^2 = L_1 L_2$ . In unserem Falle dagegen ist  $M^2 = \epsilon^2 L_1 L_2$ , wo  $\epsilon^2$  ein echter Bruch ist und der Koppelungsfaktor genannt wird. Setzen wir für  $M^2$  diesen Wert ein, so erhalten wir

$$\alpha = \pm i \frac{1}{\sqrt{L_1 C_1 (1 - \epsilon^2)}},$$

und die allgemeine Lösung für  $v$  ist, wenn  $T = 2\pi \sqrt{L_1 C_1 (1 - \epsilon^2)}$  gesetzt wird:

$$v_1 = A e^{i \frac{2\pi t}{T}} + B e^{-i \frac{2\pi t}{T}}$$

oder

$$v_1 = A' \cos \frac{2\pi t}{T} + B' \sin \frac{2\pi t}{T}.$$

Im Augenblick der Unterbrechung des Magnetisierungsstromes, also für  $t = 0$ , ist  $v_1 = 0$ , da ja bis dahin der Kondensator kurz geschlossen war. Dies in die letzte Gleichung eingesetzt ergibt  $A' = 0$ . Bezeichnet man die Intensität des Magnetisierungsstromes im Augenblick der Unterbrechung mit  $i_0$ , so ist für  $t = 0$ ,  $i_1 = -i_0$  zu setzen, da ein den Kondensator positiv aufladender Strom nach der dritten Gleichung des Systems (1) als negativ bezeichnet wird. Da nun

$$i_1 = -C_1 \frac{dv_1}{dt} = -\frac{C_1 B' 2\pi}{T} \cos \frac{2\pi t}{T}$$

ist, so erhält man

$$i_0 = \frac{C_1 B' 2\pi}{T}$$

oder

$$B' = \frac{i_0 T}{2\pi C_1} = i_0 \sqrt{\frac{L_1 (1 - \epsilon^2)}{C_1}}.$$

Die Lösung der Gleichung (3) ist also

$$(4) \quad v_1 = i_0 \sqrt{\frac{L_1 (1 - \epsilon^2)}{C_1}} \sin \frac{2\pi t}{T}$$

und außerdem ist

$$(5) \quad i_1 = -i_0 \cos \frac{2\pi t}{T}.$$

Die Gleichungen (4) und (5) stellen also die Spannung und Intensität des in der Primärspule nach der Unterbrechung des Magnetisierungsstromes schwingenden Wechselstromes dar. In Wirklichkeit sind die Schwingungen jedoch stark gedämpft.

b) Der Sekundärstrom bei geschlossener Sekundärspule.

Eliminiert man aus dem Gleichungssystem (1')  $v_1$  und  $i_1$ , so erhält man die Gleichung:

$$(6) \quad C_1 (L_1 L_2 - M^2) \frac{d^2 i_2}{dt^2} + L_2 \frac{di_2}{dt} = 0.$$

Setzt man zur Lösung  $i_2 = e^{\alpha t}$  in diese Gleichung ein, so erhält man aus der charakteristischen Gleichung:

$$C_1 (L_1 L_2 - M^2) \alpha^2 + L_2 \alpha = 0$$

für  $\alpha$  die Werte:

$$\alpha_1 = 0$$

$$\alpha_2 = \pm i \sqrt{\frac{L_2}{C_1 (L_1 L_2 - M^2)}} = \pm i \sqrt{\frac{1}{L_1 C_1 (1 - \epsilon^2)}}$$

und wenn man wieder  $T = 2\pi \sqrt{L_1 C_1 (1 - \epsilon^2)}$  setzt, so lautet die allgemeine Lösung:

$$(7) \quad i_2 = A + B \cos \frac{2\pi t}{T} + C \sin \frac{2\pi t}{T}$$

oder

$$(7') \quad i_2 = A + B_1 \cos \left( \frac{2\pi t}{T} - \varphi \right),$$

wo  $\varphi$  die Phasendifferenz zwischen der induzierenden Primärschwingung  $i_1 = -i_0 \cos(2\pi t/T)$  und der Sekundärschwingung bedeutet. Da der Phasenwinkel bei einem vollbelasteten Transformator nahezu  $180^\circ$  beträgt, so setzen wir  $\varphi = \pi$  und erhalten

$$i_2 = A - B_1 \cos \frac{2\pi t}{T}.$$

Da für  $t = 0$ ,  $i_2 = 0$  ist, so ist auch  $A = B_1$  und das allgemeine Integral der Gleichung (7) lautet schließlich:

$$(7'') \quad i_2 = A - A \cos \frac{2\pi t}{T}.$$

Danach bestände also der Sekundärstrom aus einem konstanten Gleichstrom  $A$  und einer darüber gelagerten ungedämpften Schwingung  $A \cos(2\pi t/T)$ , deren Amplitude mit der Intensität des Gleichstromes übereinstimmt. In Wirklichkeit sind jedoch beide Ströme gedämpft und zwar, wie schon oben erwähnt, verschieden stark.

Um ein Urteil über die Größe der Dämpfungsfaktoren zu erhalten, muß man von dem Gleichungssystem (2) ausgehen, das man etwa so behandeln kann, wie es Colley<sup>1)</sup> getan hat, der die zweite dieser Gleichungen in der Form:

$$i_2 w_2 + L_2 \frac{di_2}{dt} = -M \frac{di_1}{dt}$$

schreibt und diese als eine lineare Differentialgleichung mit zweitem Glied betrachtet. Die Lösung einer solchen Gleichung wird erhalten durch das Integral der Gleichung ohne zweites Glied, das sich darstellt in der Form

$$i_2' = A e^{-\frac{w_2}{L_2} t},$$

vermehrt um ein partikuläres Integral der Gleichung mit zweitem Glied. Letzteres muß sich darstellen lassen in der Form des Integrals für  $i_1$ , das Colley aus der ersten Gleichung des Systems (2) gewinnt, indem er dort das Glied  $M(d^2 i_2/dt^2)$  vernachlässigt. Da dieses dann lautet:

$$i_1 = e^{-\frac{w_1}{2L_1} t} \left( A_1 \cos \frac{2\pi t}{T_1} + A_1' \sin \frac{2\pi t}{T_1} \right), \quad T_1 = 2\pi \sqrt{L_1 C_1},$$

so würde das allgemeine Integral unserer Gleichung dargestellt in der Form:

$$i_2 = A e^{-\frac{w_2}{L_2} t} + e^{-\frac{w_1}{2L_1} t} \left( B_1 \cos \frac{2\pi t}{T_1} + B_1' \sin \frac{2\pi t}{T_1} \right).$$

Die Dämpfung, auf die es uns hier nur ankommt, wäre also für den Gleichstrom  $= w_2/L_2$  und für die Schwingung  $= w_1/2L_1$ .

1) R. Colley, l. c.

Bei einem normalen Funkeninduktor darf jedoch das Glied  $M(d^2 i_2 / dt^2)$  nicht, wie es hier geschehen ist, vernachlässigt werden, denn der Vergleich der Schwingungsperioden bei den Figg. *b* und *c* mit denen bei *e* und *f* zeigt, daß die Rückwirkung des Sekundärstromes auf den Primärstrom sogar sehr groß ist. Dagegen war bei den von Colley experimentell untersuchten Fällen diese Vernachlässigung deshalb statthaft, weil er der Primärspule große Selbstinduktionen, auf die der Sekundärstrom nicht einwirkte, vorgeschaltet hatte, so daß also der Wert für  $M$  wirklich verhältnismäßig sehr klein war. Soviel ersehen wir indessen aus der abgeleiteten Gleichung auch für unseren Fall, daß die Dämpfung des Exponentialstromes nur von  $w_2$  und  $L_2$  abhängig ist, wogegen die Dämpfung der Schwingungen hauptsächlich durch  $w_1$  und  $L_1$  bedingt ist. Da die beiden letzteren Größen von der Länge der sekundären Funkenstrecke unabhängig sind, so wird auch die Dämpfung der Schwingungen bei Veränderung der Funkenstrecke wenig geändert. Dagegen wächst  $w_2$  mit wachsender Funkenstrecke sehr rasch, und daher nimmt die Dämpfung des Exponentialstromes bei Verlängerung des Sekundärfunkens schnell zu. Wie sich infolge davon die Form des Sekundärstromes ändert, ist schon oben erörtert worden.

Hat die Luftstrecke eine solche Länge, daß beide Dämpfungen gleich groß sind, so kann der Dämpfungsfaktor in der Gleichung für  $i_2$  herausgesetzt werden, und dann stellt die Gleichung (7'') abgesehen von der gemeinsamen Dämpfung den Stromverlauf richtig dar. Die Formel läßt sich auch schreiben:

$$i_2 = 2 A \left( \sin \frac{\pi t}{T} \right)^2.$$

Durch Einsetzen der Werte für  $i_1$  und  $i_2$  in die zweite Gleichung des Systems (1') bestimmt sich  $A = -M i_0 / L_2$ , und so erhalten wir

$$(7''') \quad i_2 = - \frac{2 i_0 M}{L_2} \left( \sin \frac{\pi t}{T} \right)^2$$

als Gleichung der Fig. *i*, natürlich abgesehen von der gemeinsamen Dämpfung.



c) Spannung des induzierten Sekundärstromes bei geschlossener Sekundärspule.

Nach den Messungen von Klingelfuss gilt auch für den Induktor das für Transformatoren gültige Gesetz, daß sich die Spannungen in den beiden Spulen wie ihre Windungszahlen verhalten. Unter Benutzung der Formel (4) muß also das Maximum der Sekundärspannung dargestellt werden durch die Formel:

$$(8) \quad V_s = i_0 \sqrt{\frac{L_1 (1 - \epsilon^2)}{C_1}} \cdot \frac{n_2}{n_1}.$$

Klingelfuss hat die Ergebnisse seiner Messungen in der mehr empirisch aufgestellten Formel

$$A_s = \frac{J \cdot 10^8}{\pi p K} \cdot \frac{n_2}{n_1}$$

zusammengefaßt, wo  $A_s$  die Sekundärspannung in Volt,  $J$  die Magnetisierungsstromstärke in Ampère,  $K$  die Kapazität des Kondensators in Mikrofarad und  $p$  die Polwechselzahl in der Sekunde, die durch Photographie der Teilentladungen des Funkens auf einer bewegten Platte bestimmt wird, bedeutet. Setzt man in diese Formel die absoluten elektromagnetischen Maßeinheiten ein und für

$$p = \frac{2}{T} = \frac{1}{\pi \sqrt{L_1 C_1 (1 - \epsilon^2)}},$$

so stimmt die Klingelfuss'sche Formel mit der Gleichung (8) genau überein.

Die Formel (8) ist jeder rationellen Konstruktion von Funkeninduktorien zugrunde zu legen. Für den Physiker ist es von besonderem Interesse, wie sich bei gegebener Primär- und Sekundärspule, also bei gegebenem  $L_1$ ,  $n_1$  und  $n_2$ , die Sekundärspannung ändern läßt. Man hat dazu noch drei Elemente, nämlich  $i_0$ ,  $C_1$  und  $\epsilon^2$  zur Verfügung.

Nach der Formel ist die Sekundärspannung direkt proportional  $i_0$ . Das ergibt sich auch aus den Klingelfuss'schen Messungen. Dagegen bestätigen diese Messungen nicht, daß die Spannung umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Kapazität des Kondensators ist, wie die Formel verlangt. Die Klingelfuss'schen Messungen zeigen nur, daß die Sekundär-

spannung mit wachsendem Kondensator abnimmt. Das war auch schon früher bekannt und läßt sich leicht zeigen. Nimmt man nämlich bei einer bestimmten Magnetisierungsstromstärke einen beliebigen, nicht zu kleinen Kondensator, so vergrößert sich die sekundäre Funkenlänge immer weiter, wenn man den Kondensator nach und nach verkleinert. Dabei gibt es jedoch für jede Stromstärke eine bestimmte untere Grenze des Kondensators, unter die man nicht herunter gehen darf, da sich sonst der Extrastrom zum Teil in dem Unterbrechungsfunken ausgleicht, was man sofort an dem eigentümlich veränderten Geräusch des Funkens erkennt.

Der Koppelungsfaktor  $\epsilon^2$  ist immer ein echter Bruch. Er ist größer, wenn die Primärspule mit Akkumulatoren, als wenn sie durch eine Dynamomaschine gespeist wird, da im letzteren Fall der Maschinenanker in den Primärkreis mit einbezogen wird. Daher ist für ein gegebenes  $i_0$  die Sekundärspannung beim Betrieb mit Akkumulatoren kleiner als bei Anschluß an eine Dynamomaschine. Schaltet man vor die Primärspule eine Selbstinduktion, so vergrößert sich die sekundäre Funkenlänge bei einer bestimmten Magnetisierungsstromstärke, wie sich leicht demonstrieren läßt. In diesem Falle vergrößert sich nach der Formel  $T = 2\pi \sqrt{L_1 C_1 (1 - \epsilon^2)}$  auch die Dauer der Primärschwingung, was auch der Oszillograph bestätigt. Bei vollständiger Lostrennung der beiden Spulen voneinander, also für  $\epsilon^2 = 0$ , erhält man die bekannte Thomson-Kirchhoffsche Formel  $T = 2\pi \sqrt{L_1 C_1}$ .

Kommt es nun nur auf die Erreichung einer bestimmten sekundären Maximalspannung an, so verfährt man also am rationellsten, wenn man bei einer möglichst kleinen Magnetisierungsstromstärke und möglichst loser Koppelung den kleinsten Kondensator nimmt, bei dem eben noch kein Ausgleich des Extrastromes durch den Unterbrechungsfunken stattfindet. Anders verhält es sich jedoch, wenn es auch auf die von dem Sekundärfunken übergeführte Elektrizitätsmenge ankommt. Bezeichnet man mit  $\Phi_0$  das Maximum des veränderlichen magnetischen Feldes, das durch die Schwingungen des Extrastromes erzeugt wird, so ist die gesamte Strommenge, die in der Sekundärspule während einer von einem Maximum zu einem Minimum gehenden halben Schwingung in Bewegung

gesetzt wird, gleich  $2 \Phi_0 n_2 / w_2$ , also direkt proportional  $i_0$ , da  $\Phi_0$  direkt proportional  $i_0$  ist. Will man also, daß, während einer Schwingung, sekundär eine bestimmte Strommenge übergeht, so wählt man zunächst  $i_0$  entsprechend und nimmt dann den Kondensator so groß, daß der Funke gerade noch übergeht. Wählt man den Kondensator kleiner, so ändert sich die übergehende Strommenge nicht, da sich ja  $i_0$  nicht ändert, aber die in der Sekundärspule induzierte Spannung wird größer als nötig und dadurch die Isolation der Sekundärspule stärker als nötig in Anspruch genommen. Sind Kondensator und Magnetisierungsstromstärke so gewählt, daß die Isolation nicht mehr als nötig beansprucht wird, so befindet sich der Induktor nach der Bezeichnung von Klingelfuss im Normalzustand. Ein abstöpselbarer Kondensator ist danach ein unbedingtes Erfordernis eines Funkeninduktors.<sup>1)</sup>

d) Die Primär- und Sekundärschwingungen bei geöffneter Sekundärspule.

Wenn der Sekundärfunke durch eine zu große Luftstrecke unterbrochen wird, so bilden, wie schon oben auseinander gesetzt wurde, beide Stromkreise nach der Unterbrechung des Magnetisierungsstromes zwei magnetisch gekoppelte Schwingungssysteme. Ihre Gleichungen lauten:

$$(9) \quad \begin{cases} i_1 w_1 + L_1 \frac{d i_1}{d t} + M \frac{d i_2}{d t} = v_1, \\ i_2 w_2 + L_2 \frac{d i_2}{d t} + M \frac{d i_1}{d t} = v_2, \\ i_1 = -C_1 \frac{d v_1}{d t}, \\ i_2 = -C_2 \frac{d v_2}{d t}. \end{cases}$$

Wie schon erwähnt, ist dieses Gleichungssystem von Oberbeck mathematisch behandelt worden, so daß es genügen könnte, auf dessen Arbeit zu verweisen. Da jedoch die Anfangsbedingungen für den Funkeninduktor  $t=0$ ,  $v_1=0$ ,  $v_2=0$ ,  $i_1=-i_0$ ,  $i_2=0$  lauten, wogegen bei Oberbeck diese Bedingungen  $t=0$ ,  $v_1=v_0$ ,  $v_2=0$ ,  $i_1=0$ ,  $i_2=0$  sind, so erhalten die Endresultate in unserem Falle eine etwas andere Form. Soweit dies der

1) Vgl. hierzu F. Klingelfuss, Ann. d. Phys. 6. p. 867, 868. 1901.

Fall ist, sollen daher die Oberbeckschen Gleichungen hier umgeformt werden.

Setzt man  $w_1 = 0$ ,  $w_2 = 0$ , so entstehen aus dem System (9) die Gleichungen:

$$(10) \quad \begin{cases} L_1 C_1 \frac{d^2 v_1}{dt^2} + M C_2 \frac{d^2 v_2}{dt^2} + v_1 = 0, \\ L_2 C_2 \frac{d^2 v_2}{dt^2} + M C_1 \frac{d^2 v_1}{dt^2} + v_2 = 0, \end{cases}$$

deren allgemeine Lösungen den Oberbeckschen Gleichungen entsprechend lauten müssen:

$$(11) \quad \begin{cases} v_1 = A_1 \sin \beta t + B_1 \sin \eta t, \\ v_2 = A_2 \sin \beta t + B_2 \sin \eta t. \end{cases}$$

In diesem Lösungssystem ist der sin statt dem cos der Oberbeckschen Gleichungen gesetzt, da bei uns für  $t=0$ ,  $v_1 = 0$ ,  $v_2 = 0$  sein muß. In dem System (11) bedeutet:

$$\frac{1}{\beta^2} = \frac{L_1 C_1 + L_2 C_2}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(L_1 C_1 - L_2 C_2)^2 + 4 M^2 C_1 C_2},$$

$$\frac{1}{\eta^2} = \frac{L_1 C_1 + L_2 C_2}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(L_1 C_1 - L_2 C_2)^2 + 4 M^2 C_1 C_2}.$$

Nach der Theorie der Differentialgleichungen muß ferner zwischen den Koeffizienten  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  die Beziehung bestehen:

$$A_2 = k A_1, \quad B_2 = k' B_1,$$

wenn

$$k = \frac{1 - \beta^2 L_1 C_1}{\beta^2 M C_2}, \quad k' = \frac{1 - \eta^2 L_1 C_1}{\eta^2 M C_2}$$

ist.

Unter Verwendung der Anfangsbedingungen

$$t = 0, \quad i_1 = \left( -C_1 \frac{dv_1}{dt} \right)_0 = -i_0, \quad i_2 = \left( -C_2 \frac{dv_2}{dt} \right)_0 = 0$$

erhält man die weiteren Beziehungen:

$$i_0 = C_1 A_1 \beta + C_1 B_1 \eta,$$

$$0 = k A_1 \beta + k' B_1 \eta,$$

woraus sich dann die Werte ergeben:

$$A_1 = -\frac{i_0}{C_1 \beta} \frac{k'}{k - k'}, \quad B_1 = \frac{i_0}{C_1 \eta} \frac{k}{k - k'},$$

$$A_2 = -\frac{i_0}{C_1 \beta} \frac{k k'}{k - k'}, \quad B_2 = \frac{i_0}{C_1 \eta} \frac{k k'}{k - k'}.$$

Damit bestimmt man die allgemeinen Lösungen für den Funkeninduktor in folgender Weise:

$$(12) \quad \begin{cases} v_1 = -\frac{i_0}{C_1} \frac{1}{k-k'} \left( \frac{k'}{\beta} \sin \beta t - \frac{k}{\eta} \sin \eta t \right), \\ v_2 = -\frac{i_0}{C_1} \frac{k k'}{k-k'} \left( \frac{1}{\beta} \sin \beta t - \frac{1}{\eta} \sin \eta t \right), \\ i_1 = \frac{i_0}{k-k'} (k' \cos \beta t - k \cos \eta t), \\ i_2 = \frac{i_0 C_2}{C_1} \frac{k k'}{k-k'} (\cos \beta t - \cos \eta t). \end{cases}$$

Als Spezialfall betrachten wir den Fall, daß die Eigenschwingungen beider Systeme in Resonanz stehen, also  $L_1 C_1 = L_2 C_2$  ist. Dann ist:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta^2} &= L_1 C_1 + \sqrt{M^2 C_1 C_2}, & \frac{1}{\eta^2} &= L_1 C_1 - \sqrt{M^2 C_1 C_2}, \\ \frac{1}{\beta} &= \sqrt{L_1 C_1} \sqrt{1+\varepsilon}, & \frac{1}{\eta} &= \sqrt{L_1 C_1} \sqrt{1-\varepsilon}, \\ & (M^2 = \varepsilon^2 L_1 L_2 \text{ gesetzt}) \end{aligned}$$

$$k = \sqrt{\frac{C_1}{C_2}}, \quad k' = -\sqrt{\frac{C_1}{C_2}}.$$

$$\frac{1}{k-k'} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{C_2}{C_1}}, \quad \frac{k k'}{k-k'} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{C_1}{C_2}}$$

und die Lösungen lauten:

$$(13) \quad \begin{cases} v_1 = \frac{i_0}{2} \sqrt{\frac{L_1}{C_1}} (\sqrt{1+\varepsilon} \sin \beta t + \sqrt{1-\varepsilon} \sin \eta t), \\ v_2 = \frac{i_0}{2} \sqrt{\frac{L_1}{C_2}} (\sqrt{1+\varepsilon} \sin \beta t - \sqrt{1-\varepsilon} \sin \eta t), \\ i_1 = -\frac{i_0}{2} (\cos \beta t + \cos \eta t), \\ i_2 = -\frac{i_0}{2} \sqrt{\frac{C_2}{C_1}} (\cos \beta t - \cos \eta t). \end{cases}$$

Aus (12) ergibt sich, daß die Amplituden der Stromintensität für beide Schwingungen des Sekundärkreises immer gleich sind, was durch unsere Figg. *p* und *q* bestätigt wird. Im Falle der Resonanz sind auch die beiden Amplituden des Primärkreises einander gleich. Wir haben dies annähernd in

der Fig. 6. Offenbar sind bei dem dort verwandten Kondensator von 0,4 Mikrof. beide Systeme annähernd in Resonanz. Es ist bemerkenswert, daß dies der Kondensator ist, der von der Firma Kohl dem Induktor beigegeben worden ist.

Wenn an die Sekundärspule eine Leidener Flasche angehängt wird, ist die Eigenschwingung des Sekundärkreises sehr viel langsamer als die des Primärkreises. Wir haben diesen Fall schon in der Fig. 7, wo die angehängte Kapazität nur etwa 500 cm beträgt. Über die Dämpfung beider Schwingungen gilt wieder das oben Gesagte. Die Primärschwingung ist viel stärker gedämpft als die sekundäre, so daß nach Ablauf einer gewissen Zeit der sekundäre Kreis nur seine Eigenschwingung ausführt.

e) Der Magnetisierungsstrom und der von ihm induzierte Sekundärstrom.

Der Vollständigkeit halber soll auch noch der Verlauf des Magnetisierungsstromes und des bei geschlossener Sekundärspule induzierten Sekundärstromes mathematisch erörtert werden.

Wenn der Unterbrecherstift in das Quecksilber eintaucht, ist der Kondensator kurz geschlossen und kann als von der Primärspule abgeschaltet angesehen werden. Ist auch die Sekundärspule geschlossen, so gelten die beiden Gleichungen:

$$(14) \quad \begin{cases} i_1 w_1 + L_1 \frac{di_1}{dt} + M \frac{di_2}{dt} = E, \\ i_2 w_2 + L_2 \frac{di_2}{dt} + M \frac{di_1}{dt} = 0, \end{cases}$$

wo  $E$  die Spannung des Betriebsstromes ist. Hieraus ergeben sich durch Elimination die beiden Gleichungen:

$$(15) \quad (L_1 L_2 - M^2) \frac{d^2 i_1}{dt^2} + (L_1 w_2 + L_2 w_1) \frac{d^2 i_1}{dt^2} + w_1 w_2 \frac{d^2 i_1}{dt^2} = 0,$$

$$(16) \quad (L_1 L_2 - M^2) \frac{d^2 i_2}{dt^2} + (L_1 w_2 + L_2 w_1) \frac{d^2 i_2}{dt^2} + w_1 w_2 i_2 = 0,$$

deren Lösungen lauten:

$$(17) \quad i_1 = \frac{E}{w_1} + A e^{-\mu t} + B e^{-\nu t},$$

$$(18) \quad i_2 = A_1 e^{-\mu t} + B_1 e^{-\nu t},$$

wo  $-\mu$  und  $-\nu$  die Wurzeln der quadratischen Gleichung

$$(L_1 L_2 - M^2) \alpha^2 + (L_1 w_2 + L_2 w_1) \alpha + w_1 w_2 = 0$$

sind. Da die Diskriminante dieser Gleichung

$$(L_1 w_2 - L_2 w_1)^2 + 4 M^2 w_1 w_2$$

positiv ist, und außerdem sämtliche Koeffizienten der Gleichung positive Werte haben, so sind die beiden Wurzeln reelle und negative Werte.

Wird der Sekundärstrom unterdrückt, so kann man in der Gleichung (15)  $w_2 = \infty$  setzen, und man erhält dann für  $i_1$  die bekannte Helmholtzsche Gleichung:

$$i_1 = \frac{E}{w_1} \left( 1 - e^{-\frac{w_1 t}{L_1}} \right).$$

Für den induzierten Sekundärstrom gewinnt man noch durch Einsetzen der Anfangsbedingung  $t=0$ ,  $i_2=0$  die Beziehung  $B_1 = -A_1$ , so daß für  $i_2$  die Gleichung erhalten wird:

$$(19) \quad i_2 = A_1 (e^{-\mu t} - e^{-\nu t}).$$

Bei geöffneter Sekundärspule bildet diese einen Schwingungskreis, in dem Schwingungen entstehen, die auch auf den induzierenden Magnetisierungsstrom zurückwirken. Es ist schon oben darauf hingewiesen worden, daß diese Schwingungen in den Figg.  $\pi$  bis  $r$  zu sehen sind. Da sie jedoch weiter keine Rolle spielen, so soll auch ihre Theorie nicht weiter behandelt werden.

Darmstadt, den 26. Mai 1906.

(Eingegangen 28. Mai 1906.)



## 2. Eichung eines Berthelotschen Verbrennungskalorimeters in elektrischen Einheiten mittels des Platinthermometers;

von W. Jaeger und H. von Steinwehr.

(Mittellung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

**Inhalt:** Einleitung. Prinzip der Eichung. Kalorimeter. Berücksichtigung der Temperatur der Umgebung. Trägheit des Thermometers und der Metallmassen des Kalorimeters (Trägheit, Einfluß der Eichungsmethode). Heizspule. Platinthermometer (Beschreibung, Eichung, Widerstandsmessung, Berechnung der Temperaturen aus den Nebenschlüssen). Messung der elektrischen Energie (Strom-, Spannungs-, Zeitmessung). Meßanordnung. Gang eines Versuches. Beispiel. Resultate (I. Eichung mit Quirlrührer im Nov. 1905, II. Eichung mit Ringrührer im Jan. 1906, III. Vergleichung und Umrechnung der Zahlen für die Bestimmung der Verbrennungswärme).

### Einleitung.

Über die Eichung eines Berthelotschen Kalorimeters auf elektrischem Wege ist bereits kurz berichtet worden.<sup>1)</sup> Die Eichung diente als Grundlage für die mit diesem Kalorimeter im Berliner ersten Chemischen Institut von den Herren E. Fischer und Fr. Wrede ausgeführte Bestimmung von Verbrennungswärmen einer Anzahl organischer Substanzen.<sup>2)</sup>

Die Kenntnis von Verbrennungswärmen chemischer Elemente und Verbindungen ist bekanntlich für die physikalische Chemie von großer Wichtigkeit; ebenso die genaue Kenntnis der Verbrennungswärmen sogenannter Normalsubstanzen (Naphthalin, Benzoëssäure), die zur Eichung der Kalorimeter benutzt

1) Bestimmung des Wasserwertes eines Berthelotschen Kalorimeters in elektrischen Einheiten (Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 5. p. 50. 1903).

2) E. Fischer u. Fr. Wrede, Sitzungsber. d. Berl. Akad. p. 687. 1904.

werden. Die Angaben über die Verbrennungswärmen gehen aber noch sehr auseinander und es erschien daher eine neue sorgfältige Bestimmung dieser Größen sehr erwünscht.

Für die Eichung des zu dieser Neubestimmung benutzten Kalorimeters konnte nur die elektrische Methode in Betracht kommen, da mit anderen Methoden die notwendige Genauigkeit nicht zu erreichen ist.

Der Genauigkeit der früheren Eichung war aber, wie l. c. schon erwähnt ist, eine Grenze gesetzt durch die Anwendung des Quecksilberthermometers, das bei einer Erwärmung des Kalorimeters um etwa  $2^{\circ}$  eine Genauigkeit von 1 Promille als nicht erreichbar erscheinen ließ. Es war schon damals die Absicht ausgesprochen worden, die Eichung mit größerer Genauigkeit unter Anwendung von Platinthermometern nochmals auszuführen.

Die bekannten Callendarschen Platinthermometer, bei denen der Platindraht auf ein von einer Glasröhre umgebenes Glimmerkreuz aufgewickelt ist, haben für unseren Zweck eine zu große Trägheit; wir benutzten deshalb an ihrer Stelle einen von einer engen Röhre eingeschlossenen Platindraht<sup>1)</sup>; die Konstruktion der Thermometer wird unten näher beschrieben werden.

Für die neuen Messungen, die sowohl in einer genaueren Wiederholung der Eichung des Kalorimeters, wie auch der Bestimmung der Verbrennungswärmen bestehen sollte, war eine neue, innen mit Platin ausgekleidete Verbrennungsbombe angeschafft worden, während die früher benutzte Bombe innen emailliert war. Der zu eichende Apparat gehört dem ersten Chemischen Institut zu Berlin, in dem auch von Hrn. Fr. Wrede

1) Vgl. „Erhöhung der kalorimetrischen Meßgenauigkeit durch Anwendung des Platinthermometers“ (Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 5. p. 353. 1903). Die in dieser Mitteilung beschriebenen Thermometer, bei denen der Platindraht von einem Glasröhrchen umgeben ist, haben aber nicht die definitiv benutzte Form. Diese ist vielmehr kurz beschrieben im Tätigkeitsbericht der Reichsanstalt für 1903; Zeitschr. f. Instrumentenk. 24. p. 134. 1904 und in „Anwendung des Platinthermometers bei kalorimetrischen Messungen“, Zeitschr. f. Instrumentenk. 26. p. 237. 1906. In der letzteren Mitteilung ist auch die Meßmethode eingehend behandelt.

die Messung der Verbrennungswärme, ebenfalls unter Benutzung des Platinthermometers ausgeführt wurde. Zu diesem Zweck wurden dort für die Temperaturmessung dieselben Einrichtungen getroffen, wie bei den hier beschriebenen Messungen.

In der Zwischenzeit war von uns auch eine Bestimmung der Wasserkalorie und ihres Verlaufs zwischen 5 und 25° in elektrischen Einheiten ebenfalls mit dem Platinthermometer ausgeführt worden (noch nicht veröffentlicht) und zwar unter Zugrundelegung derselben elektrischen Einheiten, speziell, worauf es hauptsächlich ankommt, desselben Normalelementes, das bei der Eichung des Kalorimeters benutzt wurde.

Wird die hierbei erhaltene Beziehung zwischen der elektrischen Energie und der Kalorie zur Umrechnung der bei der elektrischen Eichung des Kalorimeters erhaltenen Zahlen (Wattsekunden/Grad) benutzt, so sind die in Wasserkalorien ausgedrückten Messungen der Verbrennungswärme ganz unabhängig von den angewandten elektrischen Einheiten, da ja in beiden Fällen dieselben Einheiten zugrunde liegen.

Bei der früheren Eichung und bei der Messung von Verbrennungswärmen lag die erwähnte Bestimmung der Kalorie in elektrischen Einheiten noch nicht vor; der damals von den Herren Fischer und Wrede zur Umrechnung ihrer in Wattsekunden erhaltenen Verbrennungswärme benutzte Faktor ist etwa 2—3 Promille zu groß, so daß die damals in Kalorien angegebenen Verbrennungswärmen etwa um diesen Betrag zu hoch sind, eine Größe, die trotz der oben für diese ersten Messungen angegebenen Unsicherheit (ca. 1—2 Promille) nicht ohne Bedeutung ist.<sup>1)</sup>

Bei der Bestimmung der Verbrennungswärme einer größeren Anzahl chemisch gut definierter Stoffe ist besonderer Wert auf die Reinheit des Materials und, was ebenso wichtig ist, auf die Reinheit des zur Verbrennung benutzten Sauerstoffs gelegt worden. Die Reindarstellung der betreffenden Substanzen ist ebenfalls von dem Assistenten am Chemischen Institut, Hrn. Fr. Wrede, ausgeführt worden.

1) Diese Zahlen sind in die neuesten Tabellen von Landolt-Börnstein übergegangen und bedürfen noch einer entsprechenden Korrektur.

### Prinzip der Eichung.

Die elektrische Eichung wurde in der Weise vorgenommen, daß in das Kalorimeter eine von elektrischem Strom durchflossene Heizspule eingesetzt wurde, die auf die Verbrennungsbombe aufgeschoben werden konnte. Die während einer Anzahl Minuten in der Heizspule in Wärme umgesetzte elektrische Energie wurde mittels eines Kompensationsapparates gemessen und gleichzeitig die Temperaturerhöhung des ganzen Kalorimeters mittels des Platinthermometers unter Benutzung eines Kugelpanzergalvanometers bestimmt. Auf diese Weise ergibt sich der Wasserwert des Kalorimeters, ausgedrückt in Wattsekunden.

### Kalorimeter.

Das Kalorimeter ist ein modifizierter Berthelotscher Apparat und von Peters in Berlin gefertigt. Er besteht aus dem eigentlichen Wasserkalorimeter *K* und der Bombe *B* (Fig. 1), in der die Verbrennung vorgenommen wird. Die Verbrennungsbombe ist ein starkes Gefäß aus Nichteisen von 300 ccm Inhalt mit luftdicht aufschraubbarem Deckel aus Deltametall. Der Sauerstoff wird durch ein Ventilrohr eingeführt und auf einen Druck von etwa 25 Atm. gebracht. Die zu verbrennende Substanz befindet sich in einem kleinen Platintiegel und wird durch einen isoliert und luftdicht eingeführten Eisendraht mittels eines kurz andauernden elektrischen Stromes entzündet. Die Bombe steht in dem mit der abgewogenen Wassermenge gefüllten Messinggefäß *K* von 2—3 Liter Inhalt, welches die in der Bombe entwickelte Wärme aufnimmt; die Füße der Bombe sind unten spitz, um eine direkte Wärmeleitung zum Gefäß *K* möglichst zu verhindern. Das auf einem Ebonitgestell *G* stehende Kalorimeter *K* ist umgeben von einem doppelwandigen, mit Wasser gefüllten Kupfermantel *W* mit Ebonitdeckel *D*. Der Zwischenraum zwischen der Bombe und dem Kalorimetergefäß ist mit einem ringförmigen, mit Löchern versehenen Rührer *R* ausgestattet<sup>1)</sup>, der durch einen Elektromotor mit Übersetzung in mäßigem Tempo (25—40 Touren pro Minute)

1) Statt des Ringrührers ist zum Teil auch der sogenannte Quirlrührer von Berthelot angewandt worden (vgl. später p. 57).

auf und ab bewegt wird. Der Rührer läßt Platz für ein Quecksilberthermometer *T* und ein Platinthermometer *P*. Über die Verbrennungsbombe ist die Heizspule *H* (vgl. p. 39) ge-

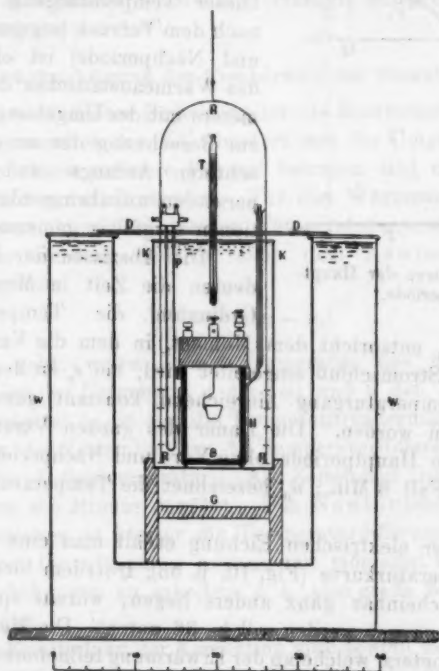


Fig. 1. Kalorimeter.

schoben, deren Zuleitungsdrähte aus dem Kalorimeterwasser herausragen.

Die Verbrennung geht, wenigstens bei gut verbrennlichen Substanzen, in sehr kurzer Zeit vor sich; die entwickelte Wärme teilt sich den Wänden der Bombe mit und geht allmählich in das Kalorimeterwasser über. Wenn man die auf diese Weise bei einem Verbrennungsversuch erhaltenen Temperaturen als Funktion der Zeit aufträgt, erhält man Kurven von der Form der Fig. 2; dieselben zeigen zuerst einen gleichmäßig starken Anstieg, der einige Sekunden nach Einleitung

der Verbrennung einsetzt; nach einiger Zeit verlangsamt sich die Temperaturzunahme und geht schließlich in eine gleich-

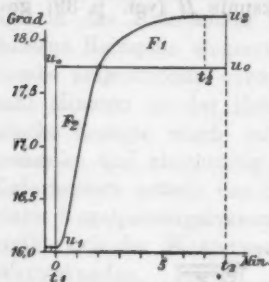


Fig. 2. Kurve der Hauptperiode.

mäßige Temperaturänderung über. Dieser Temperaturgang vor und nach dem Versuch (sogenannte Vor- und Nachperiode) ist eine Folge des Wärmeaustausches des Kalorimeters mit der Umgebung und muß zur Berechnung der an den beobachteten Anfangs- und Endtemperaturen anzubringenden Korrekturen sorgfältig gemessen werden.

Die Abszissen der Kurve bedeuten die Zeit in Minuten, die Ordinaten die Temperatur in

Graden.  $t_1$  entspricht dem Moment, in dem die Verbrennung durch den Stromschluß eingeleitet wird, bei  $t_2$  ist der Versuch, da der Temperaturgang hinreichend konstant geworden ist, abgebrochen worden. Die Dauer des ganzen Versuches (der sogenannten Hauptperiode ohne Vor- und Nachperiode) betrug in diesem Fall 8 Min.;  $u_0$  bezeichnet die Temperatur der Umgebung.

Bei der elektrischen Eichung erhält man eine ganz ähnliche Temperaturkurve (Fig. 10, p. 53), trotzdem hier die Verhältnisse scheinbar ganz anders liegen, worauf später noch näher eingegangen werden soll (p. 36 unten). Die Metallmassen des Kalorimeters, welche an der Erwärmung teilnehmen, betrugen ca. 4,0 kg, die erwärmte Wassermenge 3,7 kg. Der Wasserwert der Metallmassen macht somit etwa den zehnten Teil des Gesamtwasserwertes des Kalorimeters aus.

Aus diesem Grunde ist die Berechnung des Wasserwertes aus den Metallmassen und ihrer spezifischen Wärme zu unsicher, da eine Genauigkeit von einigen Zehntel Promille angestrebt wird; denn die spezifische Wärme der Metalle und ihre Temperaturkoeffizienten müßten dann auf einige Promille sicher bestimmt sein. Auch andere Methoden, wie die Mischungsmethode oder Einleitung von Wasserdampf in das Kalorimeter erscheinen der elektrischen Eichung weit unterlegen.

Die bei den Verbrennungen auftretenden Wärmemengen erreichten etwa 6000 Kal., welche eine Erwärmung von  $1,5^\circ$  bewirkten. Bei der elektrischen Eichung wurden in der Regel 31 500 Wattsekunden = 7500 Kal. erzeugt, entsprechend einer Erwärmung um ca.  $1,8^\circ$ .

#### Berücksichtigung der Temperatur der Umgebung.

Von wesentlicher Bedeutung ist die Korrektion wegen des Wärmeaustausches des Kalorimeters mit der Umgebung; diese Korrektion kann mehrere Prozent betragen und muß deshalb mit Sorgfalt ermittelt werden. Für den Wärmeaustausch des Kalorimeters kann bei kleinen Temperaturunterschieden angenommen werden, daß er nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz

$$(1) \quad \frac{du}{dt} = -a(u - u_0)$$

vor sich geht, wobei  $u$  die Temperatur des Kalorimeters,  $u_0$  diejenige der Umgebung,  $t$  die Zeit und  $a$  den Abkühlungsfaktor bedeutet ( $a$  ist also die Temperaturänderung des Kalorimeters in der Zeiteinheit bei  $1^\circ$  Temperaturdifferenz desselben gegen die Außentemperatur). Als Zeiteinheit ist bei diesen Messungen die Minute gewählt. Das Newtonsche Gesetz gilt um so genauer, je kleiner die Temperaturdifferenz  $u - u_0$  ist; aus diesem Grunde ist es ratsam, mit möglichst kleinen Temperaturerhöhungen zu arbeiten, d. h. also große Wassermassen anzuwenden.

Zur Ermittlung der Korrektion muß sowohl die sogenannte Vor- und Nachperiode, wie die Hauptperiode des Versuches herangezogen werden. Die der Hauptperiode entsprechende starke Temperaturänderung braucht indes nur mit geringer Genauigkeit ermittelt zu werden. Wenn nach dem Ablauf der Hauptperiode die Temperatur wieder fast konstant geworden ist und nur noch eine kleine regelmäßige Temperaturänderung stattfindet, beginnt die sogenannte Nachperiode, deren Temperaturgang ebenso wie derjenige der Vorperiode (Temperaturgang vor Einleitung des Versuchs) mit möglichster Genauigkeit bestimmt werden muß.<sup>1)</sup>

1) Eigentlich ist der Temperaturgang der Vor- und Nachperiode nach der obigen Newtonschen Gleichung nicht geradlinig, sondern stellt



Bezeichnet man die Temperaturänderung  $du/dt$  mit  $v$ , so erhält man

für die Vorperiode  $v_1 = -a(u_1 - u_0)$ ,

„ „ Nachperiode  $v_2 = -a(u_2 - u_0)$ .

Aus diesen beiden Temperaturgängen berechnet sich dann, wie früher l. c. angegeben,

$$(2) \quad \begin{cases} a = -\frac{1}{u_2 - u_1}(v_2 - v_1), \\ u_0 = \frac{u_1 + u_2}{2} + \frac{1}{2a}(v_1 + v_2), \\ \quad = \frac{1}{v_2 - v_1}(u_1 v_2 - u_2 v_1), \end{cases}$$

und die an der betreffenden Temperaturdifferenz anzubringende Korrektur, welche entgegengesetztes Zeichen hat, als die gesamte vom Kalorimeter in der Zeit  $t = t_1$  bis  $t = t_2$  abgegebene bez. aufgenommene Wärmemenge, ist nach Gleichung (1):

$$(3) \quad u' = a \int_{t_1}^{t_2} (u - u_0) dt.$$

Trägt man die Temperatur  $u$  der Hauptperiode, wie in Fig. 2, graphisch auf, so ist

$$\int_{t_1}^{t_2} (u - u_0) dt$$

die Differenz der über und unter  $u_0$  liegenden Flächen  $F_1 - F_2$ .

In der Anwendung bequemer ist es, die ganze zwischen der Anfangstemperatur  $u_1$  und der darüber befindlichen Kurve liegende Fläche auszumessen und das Rechteck  $(t_2 - t_1)(u_0 - u_1)$  abzuziehen (vgl. Fig. 2). Man berechnet nach Gleichung (2)  $u_0 - u_1$  direkt als

$$(4) \quad u_0 - u_1 = \frac{u_2 - u_1}{2} + \frac{1}{2a}(v_1 + v_2).$$

Die Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  können an sich beliebig während der Vor- und Nachperiode gewählt werden, deren Temperatur-

eine  $e$ -Funktion dar, deren Krümmung aber bei der geringen Änderung von  $u$  und der geringen Größe von  $a$  so klein ist, daß der betreffende Temperaturanstieg bez. Abfall auf lange Zeit hinaus praktisch als vollkommen geradlinig angesehen werden kann.



verlaufe am besten auch graphisch aufgetragen wird. Die zu der Hauptperiode gehörigen Temperaturgänge der beiden Perioden müssen in entsprechend großem Maßstab aufgetragen werden, da es sich hier um Bruchteile von Tausendstel Graden handelt. Aus einer größeren Anzahl beobachteter Punkte erhält man die Neigung der Linie mit großer Sicherheit. Den Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  entsprechen dann die auf den Geraden abgelesenen Anfangs- und Endtemperaturen  $u_1$  und  $u_2$ , die Differenz  $U = u_2 - u_1$  stellt die unkorrigierte Temperaturerhöhung des Kalorimeters dar.<sup>1)</sup> Zu dieser muß noch die nach Gleichung (3) berechnete Korrektion, die ebenfalls zwischen den Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  zu rechnen ist, hinzugefügt werden. Wählt man statt  $t_1$  und  $t_2$  etwas andere Zeiten, so erhält man rechnerisch genau das gleiche Resultat, weil gleichzeitig die beobachtete Temperaturdifferenz  $U$  und die der Korrektion proportionale Fläche der Fig. 2 geändert wird.<sup>2)</sup>

Für die Messung mit dem Platinthermometer muß das hier beschriebene Verfahren der Korrektionsermittlung noch etwas modifiziert werden (vgl. später p. 45 ff).

Die bekannten Korrektionsformeln von Regnault, Pfaundler etc. beruhen auf denselben Voraussetzungen, die hier zugrunde gelegt sind und kommen auf eine mechanische Quadratur der Fläche Fig. 2 hinaus.<sup>3)</sup> Doch sind diese Formeln

1) Vgl. Fig. 11, p. 54, wo allerdings nicht direkt die Temperaturen, sondern diesen proportionale Größen aufgetragen sind; doch ist der Maßstab für  $\frac{1}{1000}^\circ$  angegeben.

2) Wählt man z. B. statt  $t_1, u_1$  die Werte  $t_1', u_1'$  auf der Geraden, die der Nachperiode entspricht (vgl. Fig. 2), so ist  $u_1' = u_2 + (t_1' - t_2) v_2$ . Statt  $U = u_2 - u_1$  erhält man  $U' = u_2' - u_1$ , also  $U' - U = (t_1' - t_2) v_2$ . Die Fläche  $F_1$  wird um die Größe  $(u_2 - u_0)(t_1' - t_2)$ , die Korrektion also um  $a(u_2 - u_0)(t_1' - t_2)$  größer. Durch Einsetzen der Werte für  $a$  und  $u_0$  aus den Gleichungen (2) ergibt sich dann  $a(u_2 - u_0) = -v_2$ . Die Korrektion wird also um denselben Betrag größer, als die beobachtete Temperaturdifferenz kleiner wird, d. h. man erhält für die korrigierte Differenz rechnerisch dasselbe Resultat, welche Stelle der Geraden man auch als Anfangs- bez. Endpunkt wählt.

3) Die Pfaundersche Formel ist:

$$u' = n v_1 + \frac{v_2 - v_1}{\theta' - \theta} \left\{ \sum_{n=1}^{n=n-1} \theta + \frac{\theta + \theta'}{2} - n \theta \right\}.$$

Hierin hat  $v_1$  und  $v_2$  dieselbe Bedeutung wie oben,  $\theta$  ist  $= u_1$ ,  $\theta' = u_2$ ,

nicht so übersichtlich, wie das hier beschriebene, ebenfalls ganz strenge Verfahren und sie lassen sich nicht so leicht den jeweiligen Verhältnissen anpassen.

Für die mechanische Quadratur müssen natürlich bei einer starken Krümmung der Kurve die Abstände der Abszissen entsprechend eng gewählt werden. Auf eine Nichtbeachtung dieser Bedingung ist das von Stohmann angegebene Zusatzkorrektionsglied zu der Pfaunderschen Formel zurückzuführen, das mitunter bei Bestimmung von Verbrennungswärmen benutzt wird.<sup>1)</sup>

$\theta, \theta_1, \theta_2 \dots \theta'$  sind die Temperaturen zu den einzelnen Zeitmomenten, die man erhält, wenn die ganze von  $\theta$  bis  $\theta'$  verfllossene Zeit in  $n$  Intervalle geteilt wird. Es wird dann

$$a = -(v_2 - v_1)/(\theta' - \theta), \quad u_0 = \frac{\theta + \theta'}{2} - \frac{(v_1 + v_2)(\theta' - \theta)}{2(v_2 - v_1)}.$$

Bezeichnet man das ganze Zeitintervall mit  $T$  und setzt  $T = nt$ , so ist nach unserer Bezeichnung

$$u' = a u_0 T - a \int_{t_1}^{t_2} u dt.$$

Dies ist aber gleich

$$- nt \left\{ \frac{v_2 - v_1}{\theta' - \theta} \cdot \frac{\theta + \theta'}{2} - \frac{1}{2} (v_1 + v_2) \right\} + \frac{v_2 - v_1}{\theta' - \theta} \int_{t_1}^{t_2} u dt.$$

Da nun ferner gilt

$$\begin{aligned} \int_{t_1}^{t_2} u dt &= t \left\{ \frac{\theta + \theta_1}{2} + \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} + \dots + \frac{\theta_{n-2} + \theta_{n-1}}{2} + \frac{\theta_{n-1} + \theta'}{2} \right\} \\ &= t \left\{ \frac{\theta + \theta'}{2} + \sum_{n=1}^{n-1} \theta \right\}, \end{aligned}$$

so erhält man die obenstehende Gleichung, wenn  $t$  als Zeiteinheit gewählt wird.

1) Stohmann, Kleber, Langbein, Journ. f. prakt. Chemie 39. p. 503—537. 1889. Stohmann beobachtete bei seinen Messungen die Temperatur der Hauptperiode von Minute zu Minute, fand aber dann durch Messungen, die in kürzeren Zeiträumen, von 5 zu 5 Sek., angestellt wurden, daß die mittlere Temperatur im Abschnitt der ersten Minute etwas höher lag als das Mittel aus den entsprechenden Anfangs- und Endtemperaturen  $\theta_1$  und  $\theta_2$  dieses Abschnittes. Er fügte deshalb der Regnault-Pfaunderschen Formel noch das empirisch ermittelte Glied  $1/9(\theta_2 - \theta_1)$  hinzu. Es ist natürlich unzulässig, dieses für einen speziellen Fall ermittelte Korrektionsglied allgemein anzuwenden, vielmehr ist es notwendig, in jedem Fall die Zeitabschnitte so eng zu wählen, daß die so ermittelnde Korrektion mit der genügenden Schärfe bestimmt werden kann.

## Trägheit des Thermometers und der Metallmassen des Kalorimeters.

*Trägheit des Platinthermometers.* — Durch die Trägheit des Thermometers können, wenn sie beträchtlich ist, die Temperaturmessungen gefälscht werden (l. c. Anm. 1, p. 24). Zur Ermittlung des Temperaturganges der Vor- und Nachperiode ist die Trägheit des Thermometers allerdings gleichgültig, weil nach einiger Zeit das Thermometer stets den konstanten Temperaturgang des Kalorimeters annehmen muß. Zur Aufrechterhaltung dieses Ganges muß aber ein bestimmter Temperaturunterschied zwischen dem Thermometer und dem Kalorimeter bestehen, der von der Trägheit des Thermometers abhängt. Wegen dieser notwendigerweise vorhandenen Temperaturdifferenz müssen die Anfangs- und Endtemperaturen  $u_1$  und  $u_2$  eine gewisse Korrektur erfahren.

Bezeichnet man die Temperaturen des Thermometers zu den Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  mit  $u'_1$  und  $u'_2$ , diejenigen des Kalorimeterwassers wie früher (p. 30) mit  $u_1$  und  $u_2$ , ferner die Abkühlungskonstante des Thermometers mit  $b$ , so ist nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz wieder

$$du'_1/dt = -b(u'_1 - u_1) \quad \text{und} \quad du'_2/dt = -b(u'_2 - u_2).$$

Da aber nach einiger Zeit, wie erwähnt, der Gang des Thermometers gleich demjenigen des Kalorimeterwassers wird, so ist dann  $du'_1/dt = v_1$  und  $du'_2/dt = v_2$ . Man erhält somit, wenn die beobachtete Temperaturdifferenz  $u'_2 - u'_1 = U'$ , die wahre  $u_2 - u_1 = U$  gesetzt wird:

$$U' - U = -\frac{1}{b}(v_2 - v_1),$$

Da aber nach Gleichung (2)  $v_2 - v_1 = -aU$  ist, so ergibt sich

$$(5) \quad \frac{U' - U}{U} = \frac{a}{b},$$

d. h. die Vergrößerung der wahren Temperaturdifferenz — ausgedrückt in Bruchteilen derselben — infolge der Trägheit des Thermometers ist gleich dem Verhältnis der Abkühlungskonstanten des Kalorimeters und des Thermometers. Diese Größe kann durch Bestimmung von  $a$  und  $b$  als Korrektur an der beobachteten Temperaturzunahme  $U'$  angebracht werden;

sie wird um so kleiner, je kleiner  $a$  ist. Auch aus diesem Grunde ist es von Vorteil, große Wassermassen zu verwenden.

Bei dem hier beschriebenen Kalorimeter ist  $a$  etwa 0,002, d. h. das Kalorimeter kühlt sich bei  $1^\circ$  Temperaturüberschuß über die Umgebung um  $0,002^\circ$  in der Minute ab. Soll die Größe  $a/b$  den Wert  $10^{-4}$  nicht überschreiten, so darf also  $b$  hier (auf die Minute berechnet) nicht kleiner als etwa 20 sein. Die Bedeutung der Konstante  $b$  ist ersichtlich aus der Abkühlungsformel für das Thermometer:

$$(6) \quad u' - u = A e^{-b t},$$

worin  $A$  eine Konstante und  $t$  in Minuten anzugeben ist. Für  $b = 20$  würden also 2 Sek. nötig sein, damit die Temperaturdifferenz zwischen Thermometer und Kalorimeter auf den halben Betrag sinkt.

Wenn die Konstante  $b$  nicht zu groß ist, kann sie mit Hilfe der Gleichung (6) aus einer graphisch aufgetragenen Abkühlungskurve berechnet werden, die man leicht durch Eintauchen des Thermometers in Wasser von niedrigerer Temperatur beobachten kann.

Bei zwei Quecksilberthermometern wurde z. B. gemessen  $b = 4,4$  bez.  $b = 11$ , bei einem Callendarschen Thermometer  $b = 3,6$  (Abkühlungszeit auf die Hälfte 9,5'' bez. 4'' bez. 11''). Bei diesen Thermometern müßte also die Trägheit noch in Rechnung gezogen werden; die Korrektion  $(U' - U)/U$  würde betragen  $4,5 \times 10^{-4}$  bez.  $1,8 \times 10^{-4}$  bez.  $5,5 \times 10^{-4}$ .

*Trägheit der Metallmassen.* — Ganz analoge Betrachtungen gelten für die Metallmassen des Kalorimeters, bei denen ja nicht, wie beim Wasser durch Rühren der Temperatúrausgleich hergestellt werden kann. Dieser vollzieht sich vielmehr nur durch innere und äußere Wärmeleitung; auf die letztere ist die Art, wie das Wasser gerührt wird, allerdings von Einfluß. Gemessen wird mittels des Platinthermometers nur die Temperatur des Wassers.

Die Metallteile des Kalorimeters haben wie das Thermometer andere Temperaturen als das Thermometer anzeigt, es sei denn, daß lange Zeit die Temperatur völlig konstant ist. Wenn aber ein Temperaturgang vorhanden ist, müssen die festen Teile des Kalorimeters ebenfalls notwendig eine andere

Temperatur, als das Wasser besitzen. Am meisten kommt hierbei die Verbrennungsbombe in Betracht, weil ihre Metallmasse sehr groß ist (4000 g). Die Größe des aus der Trägheit der Metallmassen entstehenden Fehlers ist proportional dem Verhältnis ihrer Wärmekapazität zu der des gesamten Kalorimeters. Wenn wieder  $a$  die Abkühlungskonstante des Kalorimeters,  $b$  diejenige der betreffenden Metallmasse z. B. der Verbrennungsbombe, ferner  $k$  die Wärmekapazität derselben,  $k + k'$  diejenige des ganzen Kalorimeters bezeichnet, so beträgt also die Korrektur, die wegen der Trägheit der Bombe an der abgelesenen Temperaturdifferenz anzubringen ist (vgl. p. 33)

$$(7) \quad \frac{U' - U}{U} = \frac{a}{b} \cdot \frac{k}{k + k'} \cdot 1)$$

Die Konstante  $b$  wurde in der Weise bestimmt, daß die Bombe aus einem Wasserbad von niedriger in ein solches von höherer Temperatur gebracht wurde oder umgekehrt. Der zeitliche Verlauf der Temperaturdifferenz im Innern der Bombe gegen die Außentemperatur wurde mit Hilfe eines Kompensationsapparates durch ein Thermoelement aus Konstantan-Eisen (E.M.K. = 50 Mikrovolt pro Grad) gemessen, dessen beide äußeren, im Wasser befindlichen Lötstellen durch ein Glasröhrchen isoliert waren und einige Zentimeter von der Wandung der Bombe abstanden.

Die innere Lötstelle befand sich bei einigen Versuchen im Zentrum des etwa 300 ccm haltenden Innenraums, bei anderen lag sie an der (emaillierten) Innenwandung der Bombe an, bei noch anderen tauchte sie in eine Schicht Quecksilber ein, das sich auf dem Boden der Bombe befand.

Die Art des Rührens war, wie zu erwarten, von erheblichem Einfluß auf die Größe der Abkühlungskonstante. Die Luft im Innern der Bombe zeigte dieselbe Temperatur wie die Wandung.

In der bei den Thermometern beschriebenen Weise wurde gefunden (auf die Minute bezogen)

$b = 0,4$  bis  $0,7$  ohne Rühren,

$b = 1,5$  „  $2,0$  mit Rühren.

Die Zeit zur Abkühlung der Temperatur der Bombe auf die Hälfte der ursprünglichen Differenz betrug somit  $\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Min. Die Konstante  $b$  gilt für die Innenwandung und den Hohlraum der Bombe, also den ungünstigsten Teil derselben. (Vgl. die Abkühlungskonstanten der Quecksilber- und Platinthermometer p. 34).

Da  $a = 0,002$  war (p. 34), so ist der erste Faktor der Gleichung (7) etwa gleich  $10^{-3}$ . Dies ist noch mit dem Bruch  $k/(k + k')$  zu multiplizieren, der nach den früheren Angaben für die Metall- und Wassermassen (p. 28) etwa  $\frac{1}{3}$  ist.

Der durch die Trägheit der Bombe entstehende Fehler ist also von der Größenordnung  $10^{-4}$  und daher gegenüber den anderen Fehlern zu vernachlässigen.

Ebenso sieht man ohne weiteres ein, daß auch infolge der abweichenden Temperatur des Innenraumes der Bombe kein merklicher Fehler entsteht, denn die Wärmekapazität desselben beträgt auch bei einem Druck von 50 Atm. erst etwa 1 Promille der Wärmekapazität des Kalorimeters, so daß also der zweite Faktor der Gleichung (7) schon nahe  $10^{-3}$  ist, während  $b$  annähernd dieselbe Größe wie bei der Bombe besitzt.

Übrigens wirkt diese Trägheit der Metallmassen und speziell der Verbrennungsbombe bei der Eichung und bei der Bestimmung der Verbrennungswärme ganz in der gleichen Weise, obwohl die Entwicklung der Wärme in beiden Fällen in verschiedener Weise und an verschiedenen Stellen stattfindet. Bei der Bestimmung der Verbrennungswärme geht die Wärmeentwicklung im Innern der Bombe vor sich und die gesamte Wärmemenge von etwa 6000 Kal. wird in verhältnismäßig sehr kurzer Zeit erzeugt. Die im Innern der Bombe befindlichen Gase werden daher auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt und geben ihre Wärme erst allmählich an die Wandung der Bombe und durch diese an das Kalorimeterwasser ab. Bei der elektrischen Eichung dagegen wird die in der Heizspule umgesetzte Joulesche Wärme der äußeren Zylinderfläche der Bombe in gleichmäßigem Betrag während einiger Minuten zugeführt.

*Einfluß der Eichungsmethode.* — Es ist deshalb von verschiedenen Seiten die Frage aufgeworfen worden, ob diese

Verschiedenheit der Wärmezufuhr in beiden Fällen nicht von Einfluß auf das Resultat sein könne bez. ob eine elektrische Eichung, bei der wie bei den Verbrennungsversuchen die gesamte Wärme im Innern der Bombe ebenfalls in kurzer Zeit entwickelt wird, etwa andere Werte liefern könne als eine von außen vorgenommene Eichung. Zunächst würde diese Eichung, bei der eine große elektrische Energie (ca. 30000 Wattsekunden) in einer oder mehreren Sekunden entwickelt wird, gar nicht ausführbar sein, da Spannung und Stromstärke in so kurzer Zeit nicht mit genügender Genauigkeit gemessen werden können, und auch die Zeitmessung unsicher sein würde.

Abgesehen aber hiervon würde die Inneneichung keine anderen Resultate liefern können, als die Eichung nach der hier angewandten Methode. Denn es ist zu bedenken, daß bei den Versuchen nur die Temperatur des Wassers gemessen wird und zwar genau erst dann, wenn der Gang der Temperatur ganz konstant geworden ist (Vor- und Nachperiode). Es wird dabei vorausgesetzt, daß das ganze Kalorimeterwasser die am Thermometer abgelesene Temperatur in jedem Augenblick besitzt, und man sucht sich dieser Bedingung durch geeignete Rührvorrichtungen, die aber selbst nur relativ wenig Wärme von konstantem Betrag erzeugen dürfen, nach Möglichkeit zu nähern.

Die Metallmassen des Kalorimeters dagegen müssen, wie schon früher erwähnt, notwendig an der Grenzfläche gegen das Wasser ein bestimmtes Temperaturgefälle besitzen, welches durch eine Konstante des betreffenden Apparatteiles (Abkühlungskonstante) und die Größe des Temperaturganges der Vor- und Nachperiode gegeben ist, d. h. durch die Größe  $v = du/dt = \text{konst.}$

Ist aber der Temperaturgang des Kalorimeters konstant geworden, so muß notwendigerweise auch ein ganz bestimmtes stationäres Temperaturgefälle in den Metallteilen eingetreten sein, das unabhängig davon ist, welche Temperatur die Metallmasse vor Eintritt dieses stationären Zustandes hatte. Die festen Massen des Kalorimeters, zu denen in erster Linie die Verbrennungsbombe gehört, bleiben also um einen gewissen mittleren Temperaturbetrag hinter dem Kalorimeterwasser zurück, einerlei welche Vorgeschichte diese Massen haben, also



auch unabhängig davon, ob die dem Wasser mitgeteilte Wärme vom Innern der Bombe kam oder der Außenwand derselben zugeführt wurde. Bei der Verbrennung von Substanzen im Innern der Bombe ist die Innenwand derselben nach Ablauf der Verbrennung auf höherer Temperatur als das Wasser und bleibt es auch, wenn nachher ein konstanter Temperaturabfall eintritt, also die Außentemperatur niedriger ist, als die erreichte Endtemperatur des Wassers. Bei der elektrischen Eichung nach der hier beschriebenen Methode dagegen ist zunächst die Außenwand der Bombe wärmer als die Innenwand, aber wenn in der Nachperiode wieder ein Temperaturabfall eintritt, ist die Innenwandung ebenso wie beim Verbrennungsversuch trotzdem auf höherer Temperatur als das Wasser, da, wie erwähnt, einem bestimmten konstanten Temperaturgang nur ein und dasselbe stationäre Temperaturgefälle zukommen kann.

Die Korrektur, welche wegen der Trägheit der Bombe an dem Endresultat anzubringen wäre, wenn sie überhaupt ihrer Größe wegen in Betracht käme, muß also dieselbe sein für die Verbrennungsversuche, wie für die elektrische Eichung, so daß sie hier also prinzipiell in Wegfall kommt und die angeworfene Frage zu verneinen ist.

Anders verhält es sich bei dem Verfahren, bei welchem die Wärmekapazität *berechnet* wird aus der Masse des Wassers und der Metallmassen, sowie deren spezifischen Wärmen. Bei dieser Berechnung tritt die Trägheit der Bombe nicht ein, während sie bei den Verbrennungsversuchen eingeht; bei diesem Verfahren also müßte eventuell eine Korrektur wegen der Trägheit angebracht werden, nicht aber bei der elektrischen Außeneichung.

#### Heizspule.

Die zur Eichung benutzte Heizspule bestand aus 20 Windungen Konstantanband von 3 mm Breite und 0,1 mm Dicke, das auf einen durch eine Lage Seide isolierten Messingzylinder von etwa  $\frac{1}{2}$  mm Wandstärke, ca. 7 cm Durchmesser und 9,5 cm Höhe in eng, aber ohne Berührung, aneinanderliegenden Spiralen aufgewickelt war (Fig. 3). Der obere und untere Rand des Messingzylinders war durch schmale aufgelötete Messingringe verstärkt und über diese ein Kupferschablonen-



blech gelötet, das gegen die Konstantanwindungen durch eine Lage Seide isoliert war und nach außen hin die Spule vollkommen abschloß, so daß sie ohne Nachteil in Wasser gesetzt werden konnte. Das eine Ende des Konstantanbandes war direkt auf den Messingzylinder aufgelötet, während das andere Ende sich in einem Kupferdraht fortsetzte, der isoliert durch das in Fig. 3 sichtbare Messingröhrchen von etwa 3 mm Durch-



Fig. 3. Photographie der noch ungeschützten Heizspule.



Fig. 4. Schematische Figur der Heizspule.

messer herausgeführt wurde. Auf dieses war weiter oben ein Glasröhrchen übergeschoben.

In Fig. 4 sind die Zuführungen der Heizspule schematisch dargestellt, die Wasseroberfläche ist punktiert angedeutet.  $m$  ist das Messingrohr, durch das der isolierte, zur Stromzuführung dienende Draht  $d_1$  von ca. 1,5 mm Durchmesser bis zu  $S_1$  hindurchgeführt ist. Innerhalb des Glasröhrchens  $g_1$  ist der dünnere Spannungsdraht  $e_1$  abgezweigt. Die andere Stromzuführung  $S_2$  ist unterhalb des Glasröhrchens nicht isoliert und direkt an das Messingrohr  $m$  angelötet, so daß es durch das

Gehäuse der Heizspule mit dem Ende  $d_2$  des Konstantanbandes verbunden ist. Der eine Pol der Heizbatterie steht also mit dem Kalorimeterwasser in Kontakt, nur der andere Pol ist isoliert. Innerhalb des Glasröhrchens  $g_2$  ist auch von  $s_1$  ein Spannungsdraht  $e_2$  abgezweigt; der Widerstand der Spule rechnet also von diesen Abzweigstellen.

Die Wärmekapazität des Heizkörpers muß genau bekannt sein, da sie von dem Wasserwert des Kalorimeters in Abzug zu bringen ist. Man könnte die Spule zwar bei den Verbrennungsversuchen auch auf der Bombe sitzen lassen, dann brauchte ihr Wasserwert gar nicht bekannt zu sein, doch ist dies im vorliegenden Falle nicht geschehen, weil bereits ein großer Teil der Verbrennungsversuche vor der Eichung ausgeführt war.

In der folgenden Tabelle sind die Konstanten der Heizspule zusammengestellt.

		Gewicht	Spez. Wärme	Wasserwert
1. Metall: Messingzylinder u.-Rohr	145 g			
Kupferdraht, Konstantan-				
draht etc. . . . .	25 g			
Potentialdrähte . . . . .	2 g			
Kupferblech . . . . .	20 g	192 g	0,09	17,5 g
2. Glas . . . . .	16 g	16 g	0,2	3,2 g
3. Seide, Schellack etc. . . . .	9,0 g	9,0 g	0,3	3,1 g
Summe		217 g		23,8 g

Der Wasserwert der Heizspule entspricht also 23,8 g Wasser; der Widerstand beträgt etwa 7 Ohm.

Bei der Benutzung der Spule kommen zwei Fehlerquellen in Betracht: die Ableitung der Wärme durch die Zuführungsdrähte und die Wärmeentwicklung in denselben durch den elektrischen Strom. Die Wärmeleitung wirkt wie die Außentemperatur, d. h. sie beeinflusst den Temperaturgang der Vor- und Nachperiode; da sie aber in beiden Fällen in gleicher Weise wirkt, fällt ihr Einfluß auf das Resultat heraus und nur die Außentemperatur erscheint dadurch verändert (vgl. die Gleichungen (2)). Die Wärmeentwicklung durch den Strom

kann gleichfalls vernachlässigt werden, da der Widerstand der dicken Kupferzuleitungen verschwindend klein ist gegen denjenigen der Heizspule. Außerdem wird ein großer Teil der in den Zuführungsdrähten entwickelten Wärme an die Luft abgegeben. (Die in der Spule umgesetzte Leistung beträgt 175 Watt.)

Die Isolation der Heizspule wurde wiederholt geprüft und erwies sich als sehr vorzüglich, so daß der Umstand, daß der eine Batteripol direkt mit dem Kalorimeterwasser in Berührung stand, unbedenklich erschien.

#### Platinthermometer.

*Beschreibung.* — Über die Konstruktion und den Gebrauch des bei den Messungen benutzten Platinthermometers ist bereits eingehend an anderer Stelle berichtet worden<sup>1)</sup>, so daß hier nur die wesentlichsten Gesichtspunkte angeführt zu werden brauchen. Bei dem in Fig. 5 abgebildeten Platinthermometer wird der Platindraht, der das eigentliche Thermometer darstellt, von einem engen Messingröhrchen *m* umschlossen, wodurch ein sehr schneller Temperatúrausgleich mit dem umgebenden Wasser erreicht wird. Der Platindraht von 0,1 mm Durchmesser und ca. 35 cm Länge ist mit Schellacklösung überzogen und dann mit einem Seidenfaden derart umspinnen, daß nirgends eine Berührung mit dem Messingröhrchen stattfinden kann. Das letztere hat einen inneren Durchmesser von etwa 1 mm und eine Wandstärke von  $\frac{1}{2}$  mm. An der mit „Lötstelle“ bezeichneten Stelle sind dünne Kupferdrähte angelötet, die sich an den in den weiteren Messingröhren befindlichen „Verzweigungsstellen“ gabeln und

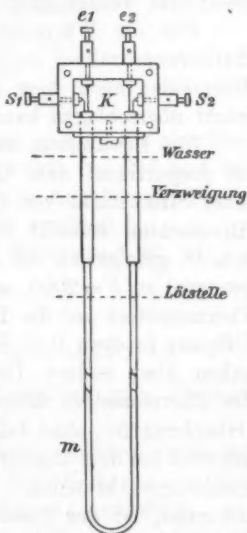


Fig. 5. ca.  $\frac{1}{3}$  nat. Größe.

1) W. Jaeger u. H. von Steinwehr, Zeitschr. f. Instrumentenk. 26. p. 237. 1906.

zu je zwei Klemmen  $s_1, e_1$  und  $s_2, e_2$  führen, die auf einem Verzweigungskasten von Ebonit befestigt sind. Fig. 5 zeigt das Thermometer von der Vorderseite, die Breite des Ebonitkopfes beträgt etwa 1,5 cm.

Da eine Genauigkeit der Temperaturmessung von  $\frac{1}{10000}^{\circ}$  angestrebt wurde und demnach der Widerstand auf etwa  $\frac{1}{2}$  Milliontel gemessen werden mußte, so war eine sehr gute Isolation des Thermometers gegen das Kalorimeterwasser notwendig.

Der Widerstand des Thermometers rechnet von den Verzweigungsstellen aus; bis zu der oberen punktierten Linie soll es in Wasser eingetaucht sein, damit unterhalb der Verzweigungsstellen die Temperatur des Drahtes nicht durch Wärmeleitung beeinflusst werden kann.

Für die Wärmeleitung und Wärmeentwicklung in den Zuführungsdrähten gelten ähnliche Betrachtungen wie bei der Heizspule; auch hier spielen beide Faktoren, wie man sich leicht überschlagen kann, keine Rolle.

Die Erwärmung des Platindrahtes durch den Meßstrom ist proportional dem Quadrat des letzteren und beträgt bei einer Stromstärke von 0,01 Amp. etwa  $0,002^{\circ}$ , die sofort nach Stromschluß erreicht werden. Hieraus berechnet sich, wie a. a. O. gezeigt ist, die Abkühlungskonstante  $b$  (auf die Minute bezogen) zu  $b = 2000$ , so daß beispielsweise die Abkühlung des Thermometers auf die Hälfte der ursprünglichen Temperaturdifferenz in etwa 0,02 Sek. erreicht wird. (Vgl. damit die Angaben über andere Thermometer auf p. 34). Die Trägheit des Thermometers könnte somit etwa 100 mal so groß sein (Gleichung (5)), ohne daß man an der beobachteten Temperaturdifferenz bei dem angestrebten Genauigkeitsgrad eine Korrektur anzubringen brauchte. Worauf es aber hier in erster Linie ankommt, ist der Umstand, daß es infolge der großen Abkühlungskonstante relativ hoch mit Strom belastet werden kann.

*Eichung des Thermometers.* — Die Eichung des Platinthermometers, d. h. die Zurückführung seiner Angaben auf diejenige des Wasserstoffthermometers wäre im vorliegenden Fall eigentlich nicht nötig gewesen, da dasselbe Thermometer bei der Eichung und bei der Messung der Verbrennungswärme benutzt worden ist. Das Thermometer könnte deshalb eine

beliebige Skala haben und es würde dann die einem Skalentheil entsprechende elektrische Energie ermittelt. Indessen ist die Eichung doch ausgeführt worden, damit man nicht von diesem einen Thermometer abhängig war und um eine absolute Eichung des Kalorimeters zu erhalten, die auch später mit anderen Thermometern wieder kontrolliert werden kann.

Die Fixpunkte  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  wurden direkt mit Eis und Wasserdampf wie beim Quecksilberthermometer bestimmt.

Die a. a. O. näher beschriebene Depressionerscheinung ist bei den vorliegenden Messungen ohne Bedeutung, da stets dasselbe Thermometer in Anwendung kam. Für das hier benutzte, mit II bezeichnete Thermometer wurde der deprimierte Nullpunkt benutzt.<sup>1)</sup>

Es wurden folgende Widerstände gefunden:

$W_{100}$ , bei $100^{\circ}$	9,5737 Ohm
$W_0$ „ „ $0^{\circ}$	6,8984 „
<hr/>	
$W_{100} - W_0 = 2,6753 \text{ Ohm}$	

Ferner wurden durch Vergleichung mit einem geprüften Quecksilberthermometer die Zwischenpunkte bei  $25^{\circ}$  und  $40^{\circ}$  bestimmt und daraus die Abweichung der Angaben des Platinthermometers vom geradlinigen Verlauf ermittelt.

Auf diese Weise ergab sich der Widerstand  $W_u$  bei der Temperatur  $u$  zu:

$$(8) \quad \begin{cases} W_u = W_0(1 + \alpha u + \beta u^2) \\ \quad = 6,8984(1 + 3,94 \times 10^{-3} u - 0,623 \times 10^{-6} u^2). \end{cases}$$

Spätere Kontrollen dieser Eichung ergaben gute Übereinstimmung.

Die Widerstandsmessung des Platinthermometers wurde mit dem Differentialgalvanometer nach der Kohlrauschschen Methode des übergreifenden Nebenschlusses ausgeführt, weil hiermit die größte Empfindlichkeit im vorliegenden Falle zu erreichen ist. Das Nähere über diese Messungsmethode ist in der p. 41 zitierten Mitteilung enthalten. In Fig. 8 auf p. 50 ist rechter Hand (Z) die Meßanordnung für das Platinthermometer

1) Dieser ist leichter zu bestimmen. Nach den früher gegebenen Darlegungen müßte eigentlich bei diesen Messungen der nichtdeprimierte Nullpunkt benutzt werden.

dargestellt.  $P$  ist das Platinthermometer,  $w_0$  ein fester Vergleichswiderstand von 8 Ohm. Zu diesem parallel liegt zunächst der aus einem Stöpselrheostaten gebildete Nebenschluß  $w$ , der während des Ganges der Vor- bez. Nachperiode ungeändert bleibt. Sodann ist noch ein zweiter Nebenschluß  $N$  parallel zu  $w_0$  und  $w$  gelegt, mit dem die kleinen Veränderungen des Thermometerwiderstandes während des Ganges kompensiert wurden. Für diesen Nebenschluß wird am besten ein Kurbelrheostat benutzt, wozu in diesem Falle ein Wolffscher Kompensationsapparat diente. Der Meßstrom wurde einem Akku-

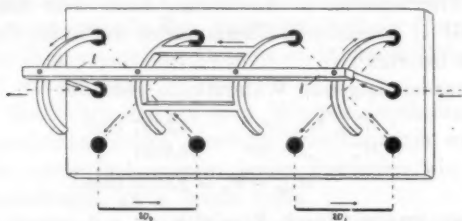


Fig. 6.

mulator entnommen, dem 200 Ohm vorgeschaltet waren.  $U_4$  ist ein Stromwender,  $U_3$  der in Fig. 6 abgebildete Kommutator<sup>1)</sup>, der an Stelle des bekannten Kohlrauschschen sechsnäpfigen Kommutators benutzt wurde, da er ein schnelles Umlegen gestattet.

Als Differentialgalvanometer  $G_2$  diente ein Kugelpanzergalvanometer nach du Bois und Rubens, bei dem auf jeder Rolle zwei Drähte gleichzeitig aufgewickelt waren, so daß es differential benutzt werden konnte; auf Abgleichung der Widerstände und der elektrodynamischen Wirkung braucht dabei nicht geachtet zu werden.<sup>2)</sup> Jede der vier Einzelwindungen des Galvanometers hatte einen Widerstand von 20 Ohm; die Windungen der beiden gegenüberstehenden Rollen waren je parallel geschaltet, so daß jeder Zweig des Galvanometers 10 Ohm besaß, also nahe dem Widerstand des Platinthermometers gleich war. Zum Zweck der Abgleichung (d. h. um die

1) Vgl. Zeitschr. f. Instrumentenk. 24. p. 290. 1904.

2) W. Jaeger, Zeitschr. f. Instrumentenk. 24. p. 288. 1904.

Ausschläge bei Gleichheit der zu vergleichenden Widerstände möglichst klein zu machen) war in jeden Galvanometerzweig noch ein Widerstand von 1 Ohm geschaltet, dessen einer mit einem Nebenschluß  $n$  versehen war (vgl. Figur).

Bei der Temperaturmessung mittels des Platinthermometers wurden zunächst die Widerstände  $w$  und  $N$  so gewählt, daß beim Umlegen des Kommutators  $U_3$  der Ausschlag des Galvanometers gleichweit nach derselben Seite ging, dann wurde  $n$  so reguliert, daß diese Ausschläge auf Null zurückgeführt wurden. Unter Veränderung des Nebenschlusses  $N$  wurden dann die Zeitmomente bestimmt, zu denen beim Umlegen des Kommutators  $U_3$  der Ausschlag ungeändert blieb, d. h. der Widerstand der Kombination  $w_0 // w // N$  gleich demjenigen des Platinthermometers war. Die Veränderung von  $N$  wurde dabei so gewählt, daß etwa auf jede Minute eine Beobachtung kam (vgl. Beispiel p. 54).

*Berechnung der Temperaturen aus den Nebenschlüssen.* —

Aus den beobachteten Werten von  $w_0$ ,  $w$  und  $N$  werden die Temperaturdifferenz  $U = u_2 - u_1$  und die Temperaturgänge  $v_1$  und  $v_2$  in der früher l. c. angegebenen Weise berechnet.

Entsprechen den Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  der Vor- und Nachperiode die Werte  $w_1$ ,  $N_1$  und  $w_2$ ,  $N_2$ , so ist zunächst

$$(9) \quad \frac{1}{W_1} = \frac{1}{w_0} + \frac{1}{w_1} + \frac{1}{N_1},$$

$$\frac{1}{W_2} = \frac{1}{w_0} + \frac{1}{w_2} + \frac{1}{N_2}$$

und

$$U = B(W_2 - W_1);$$

oder zur Berechnung bequemer

$$(10) \quad U = B \frac{1}{\frac{1}{W_1} - \frac{1}{W_2}} \left( \frac{1}{W_1} - \frac{1}{W_2} \right),$$

wenn  $B$  eine von der Temperatur  $u$  abhängige Größe bezeichnet, nämlich

$$(11) \quad B = \frac{100}{W_{100} - W_0} \cdot \frac{1 + 50\gamma}{1 + u\gamma}.$$

Hierin ist  $\gamma = 2\beta/\alpha$  (Gleichung (8)) und  $u = \frac{1}{2}(u_1 + u_2)$ , d. h. die mittlere Temperatur des Versuches.

Die Größe  $B$  ist nur wenig mit der Temperatur veränderlich und dieser proportional; es wird zweckmäßig zur Berechnung nach Gleichung (10) eine Tabelle für  $\log B$  von Grad zu Grad aufgestellt (vgl. unten).

Die Werte  $1/N_1$  und  $1/N_2$  erhält man, indem man die Reziproken der als Funktion der Zeit beobachteten Werte  $N$  graphisch aufträgt und die den Anfangs- und Endzeiten entsprechenden Werte entnimmt (vgl. das Beispiel am Schluß).

Aus diesen Kurven sind auch die zur Berechnung der Korrektur noch nötigen Temperaturgänge  $v_1 = du_1/dt$ ,  $v_2 = du_2/dt$  zu berechnen.

Direkt entnommen werden die Differentialquotienten

$$d(1/N_1)/dt \text{ und } d(1/N_2)/dt;$$

aus diesem berechnet sich dann:

$$(12) \quad v_1 = \frac{du_1}{dt} = -B_1 \frac{1}{\left(\frac{1}{W_1}\right)^2} \cdot \frac{d\frac{1}{N_1}}{dt},$$

und entsprechend  $v_2$ .  $B_1$  ist dieselbe Größe wie  $B$ , in der aber  $u = u_1$  zu setzen ist. Für Gleichung (12) können die abgerundeten Werte ( $B$ ) der Tabelle benutzt werden.

Aus den oben angegebenen Konstanten des Thermometers berechnen sich folgende (hier nur von 5 zu 5° angegebene) Werte von  $B$  und  $\log B$ , die bei den vorliegenden Messungen sowie bei der Bestimmung der Verbrennungswärmen durch Hrn. Wrede zugrunde gelegt worden sind.

"	$B$	$\log B$
	für Gl. (12)	für Gl. (10)
10°	36,90	1,567086
15°	36,96	7780
20°	37,02	8470
25°	37,08	9161

Messung der elektrischen Energie (aus Strom, Spannung und Zeit).

*Strom- und Spannungsmessung.* — Als Stromquelle für die Heizspule diente eine Akkumulatorenbatterie von 70 Volt mit einem solchen Ballastwiderstand, daß die Spannung an den Enden der Heizspule von etwa 7 Ohm annähernd 35 Volt be-



trag (Stromstärke 5 Amp.). Die Batterie wurde nicht gleichzeitig von anderen Beobachtern benutzt.

Die Strom- und Spannungsmessung wurde mit einem Kompensationsapparat von geringem Widerstand (bis 10 Ohm gehend) angestellt, der nach Angaben des Hrn. H. Diesselhorst von O. Wolff in Berlin ausgeführt ist.<sup>1)</sup>

Während der Dauer des Heizens, die in diesem Fall stets 3 Min. betrug, wurde abwechselnd Strom und Spannung durch Umlegen eines Umschalters ( $U$ , Fig. 7) gemessen. Bei der knappen zur Verfügung stehenden Zeit, in der beide Größen öfter gemessen werden mußten, war es nötig, daß die Spannungen  $e_1$  und  $e_2$  nahe gleich waren, damit nur geringe Veränderungen in der Einstellung des Kompensationsapparates beim Umlegen des Kommutators vorgenommen zu werden brauchten. Um dies zu erreichen, war zur Heizspule  $H$  (Fig. 7) von 7 Ohm Widerstand ein Nebenschluß von 11917,15 Ohm gelegt, bestehend aus einer Manganinbüchse von 10000 Ohm (vgl. Fig. 8) und aus 1917,15 Ohm eines geeichten Rheostaten. Von diesem Widerstand war die zu messende Spannung von 17,15 Ohm abgezweigt, so daß diese etwa 0,05 Volt betrug. Der durch die Heizspule und den Nebenschluß verzweigte Strom ging dann weiter durch einen Widerstand von 0,01 Ohm ( $O$ ), an dessen Enden somit, da die Stromstärke 5 Amp. betrug, ebenfalls eine Spannung von nahe 0,05 Volt herrschte. Diese Spannung war also zu kompensieren.

Mit einem Kompensationsapparat von großem Widerstand wäre dies ohne Abzweigung nicht möglich gewesen. Der hier benutzte Apparat besitzt einen festen Widerstand von 101,86 Ohm,

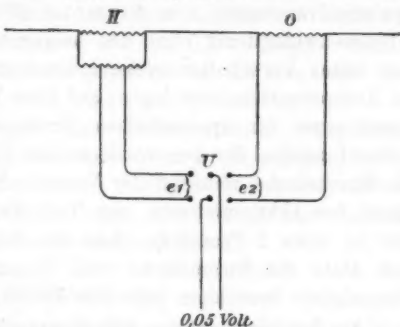


Fig. 7.

1) Vgl. H. Diesselhorst, Zeitschr. f. Instrumentenk. 26. p. 173.

an dem ein Kadmium-Normalelement (Nr. 312) in der Ausführungsform der Reichsanstalt mit festen Kristallen von  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$  (elektromotorische Kraft 1,01860 Volt bei 20°) kompensiert wurde, so daß ein Strom von 0,01 Amp. durch den Apparat floß. Die zu messende Spannung entsprach dann der Spannung an den Enden von 5 Ohm (Hälfte des Maximalwiderstandes des Kompensationsapparates). Es standen zur Kompensierung fünf Kurbeln zur Verfügung (kleinste Einheit  $10^{-4}$  Ohm =  $10^{-6}$  Volt). Als Galvanometer wurde ein Drehspulengalvanometer von Siemens & Halske mit 20 Ohm Klemmenwiderstand (ohne den beigegebenen Ballastwiderstand) mit etwas Vorschaltwiderstand benutzt, so daß etwa 70 Ohm im Kompensationskreis lagen; auf diese Weise war das Galvanometer etwa im aperiodischen Grenzzustand. Die Empfindlichkeit reichte für den vorliegenden Zweck völlig aus, zumal die Stromstärke während der Versuchsdauer, je nach dem Zustand der Akkumulatoren, zum Teil ziemlich erheblich abnahm (bis zu etwa 1 Promille). Aus den beobachteten Zahlen ließ sich stets die Stromstärke und Spannung mit ausreichender Genauigkeit berechnen (vgl. das Beispiel am Schluß).

An der beobachteten Stromstärke ist noch eine Korrektion anzubringen, da wegen des Nebenschlusses an der Heizspule nicht der ganze gemessene Strom durch dieselbe fließt. (Die Korrektion beträgt 0,6 Promille, entsprechend

$$\left( \frac{\text{Widerstand der Heizspule}}{\text{Widerstand des Nebenschlusses}} \right)$$

*Zeitmessung.* — Die Zeitmessung geschah mittels eines von Peyer, Favarger & Co. in Neuchâtel gelieferten Chronographen mit zwei Schreibfedern, von denen die eine für die von einer Normaluhr gelieferten Sekundenmarken, die andere für die Marken des Stromschlusses und der Stromöffnung diente. Der Zeitraum einer Sekunde entsprach auf dem Papierstreifen der Länge von 1 cm. Die Zeitmarken für den Anfang und das Ende des Versuches wurden durch den beim Schließen und Öffnen des Heizstromes entstehenden Entladungs- und Ladungsstrom erzeugt als kleine Zacken, die durch ein kurzes Anziehen des Ankers zustande kamen.

Dies wurde dadurch erreicht (vgl. Fig. 8), daß bei nach links

gelegtem Stromschlüssel ( $U_1$ ) eine Aluminiumzelle  $Al$  aufgeladen wurde, die sich dann beim Umlegen des Schlüssels durch den Elektromagnet  $e_1$  des Chronographen entlud, während beim Öffnen des Stromes der Ladungsstrom den Elektromagnet erregte. Der bei geöffnetem Strom durch die Heizspule noch fließende Strom ist so gering, daß er für diese Messungen vernachlässigt werden kann.<sup>1)</sup>

Die Zeitdauer des Versuches betrug, wie erwähnt, 3 Min., so daß ein Zehntausendstel etwa 0,02 Sek. beträgt. Diese Genauigkeit für die Differenz zwischen Anfang und Ende soll mit der Zeitmessung erreicht werden. Die Länge, welcher diese Zeit auf dem Streifen entspricht, ist 0,2 mm, also eine noch meßbare Größe.

Die wöchentlich mit der Sternwartenuhr verglichene Normaluhr (vgl. Fig. 8), die den zweiten Elektromagnet  $e_2$  des Chronographen betätigt, befand sich in einem besonderen Raum von konstanter Temperatur, der durch eine Leitung mit dem Versuchsraum in Verbindung stand.

#### Meßanordnung.

In Fig. 8 ist die ganze Meßanordnung schematisch dargestellt. Rechts ( $T$ ) befindet sich die Anordnung für die Messung der Temperatur mittels des Platinthermometers, links ( $Z$ ) die Zeitmessung und in der Mitte ( $E$ ) die Meßeinrichtung für Stromstärke und Spannung. Die Heizspule ist mit  $H$ , das Platinthermometer mit  $P$  bezeichnet; die für den Heizstrom von ca. 5 Amp. dienenden Verbindungen sind durch stärkere Linien angedeutet. Der Kompensationsapparat  $K_1$  von geringem Widerstand dient zur Messung der Spannung und Stromstärke (vgl. p. 47), die mittels des Umschalters  $U_2$  abwechselnd am Kompensationsapparat gemessen werden können. In einem gemeinsamen Petroleumbad (links oberhalb des Kalorimeters) befinden sich die beiden Manganinbüchsen von 0,01 und 10000 Ohm, von denen die erste zur Strommessung dient, während die andere mit dem übrigen Widerstand zusammen den Nebenschluß zur Heizspule bildet, von dem die Spannung an den Enden von 17,15 Ohm

1) An Stelle der Aluminiumzelle kann natürlich auch ein Kondensator benutzt werden, der eine entsprechend große Kapazität haben muß (in diesem Fall mindestens etwa 10 Mikrof.).

nach dem Umschalter  $U_2$  abgezweigt ist. Die mit dem Kompensationsapparat gemessene Spannung beträgt, wie erwähnt,

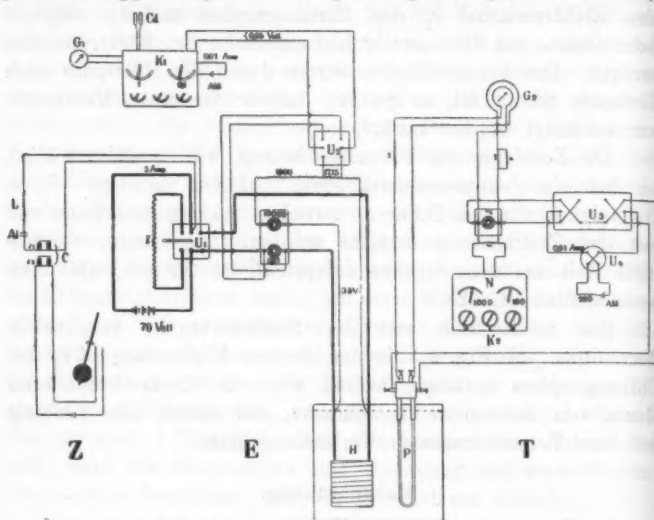


Fig. 8.

0,05 Volt.  $Cd$  bedeutet das Kadmiumelement,  $G_1$  das Drehspulengalvanometer für  $K_1$ .

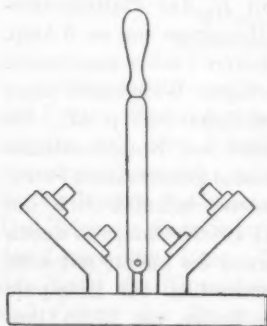


Fig. 9.

Mit  $l$  ist ein Ersatzwiderstand bezeichnet, der den gleichen Widerstand wie die Heizspule besitzt und durch den vor Beginn des Versuches der Strom ca. 5—10 Min. geschlossen wird, damit er genügende Konstanz erreicht. Mittels des Umschalters  $U_1$ , der sehr rasch umgelegt werden kann<sup>1)</sup>, wird der Strom dann im gewünschten Augenblick auf die Heizspule geschaltet, wobei gleichzeitig der Chronograph anspricht.

1) Der Umschalter  $U_1$  ist zu diesem Zweck auf abgeschrägten Holzstücken montiert (vgl. Fig. 9).

In der Anordnung zur Temperaturmessung bedeutet  $U_3$  den erwähnten, rasch umlegbaren Umschalter (Fig. 6). Der Stromverlauf bei der einen Lage desselben ist punktiert gezeichnet. Der Vergleichswiderstand von 8 Ohm ( $w_0$ ) befindet sich in einem Petroleumbad, die Nebenschlüsse zu demselben sind mit  $w$  und  $N$  bezeichnet; der letztere wird von einem Wolffschen Kompensationsapparat  $K_2$  gebildet.  $G_2$  stellt das als Differentialgalvanometer benutzte Kugelpanzergalvanometer nach du Bois und Rubens dar.

#### Gang eines Versuches.

Zunächst wurde, nachdem das abgewogene Kalorimeter montiert war, der Mantel des äußeren Gefäßes  $W$  (Fig. 1) unter Umrühren und Luftdurchleiten auf die gewünschte Temperatur gebracht, welche meist etwas unterhalb derjenigen des Kalorimeters lag. Dann wurde das Kalorimeterwasser eine Weile gerührt und wenn der Temperaturgang konstant geworden war, wurde dieser mittels des Platinthermometers während ca. 5 Min. in der früher beschriebenen Weise beobachtet, indem die den Einstellungen von  $K_2$  entsprechenden Zeiten ermittelt wurden. Dann wurde, nachdem der Chronograph in Bewegung gesetzt war, der vorher auf  $l$  geschaltete Umschalter  $U_1$  nach der Heizspule umgelegt, wobei die erste Zeitmarke entstand. Darauf wurde mittels des Quecksilberthermometers  $T$  die Erwärmung des Kalorimeters gemessen, während ein anderer Beobachter Spannung und Stromstärke in fortwährendem Wechsel mittels des Kompensationswiderstandes  $K_1$  bestimmte. Nach Verlauf von 3 Min. wurde der Strom ausgeschaltet, wobei die zweite Marke entstand; nachdem dann der Temperaturgang konstant geworden war, wurde er wieder mittels des Platinthermometers beobachtet. Der Nebenschluß  $w$  war in der Vor- und Nachperiode meist verschieden (vgl. Zusammenstellung der Beobachtungen).

Häufig wurden zwei Versuche direkt aneinander angeschlossen, so daß die Nachperiode des einen gleichzeitig die Vorperiode des anderen bildete. In diesem Fall wurden die Temperaturverhältnisse so eingerichtet, daß der Gang dieser Vor- bez. Nachperiode möglichst nahe Null war; dann konnte die Manteltemperatur beim zweiten Versuch ungeändert bleiben.

Durch Erhöhen der Manteltemperatur konnten dann noch weitere Versuche angeschlossen werden, bis die Temperatur des Kalorimeters, die bei jedem Versuch um nahe  $2^{\circ}$  ansteigt zu hoch geworden war. Wenn möglich, wurde stets die Außentemperatur so gewählt, daß sie zwischen die Anfangs- und Endtemperatur fiel oder mit einer derselben übereinstimmte. Doch gibt es keine günstigste Lage der Außentemperatur; denn wenn sie auch so gewählt wird, daß die Gesamtkorrektion wegen des Wärmeaustausches mit der Umgebung Null wird, muß diese Korrektion doch ebenso genau berechnet werden, wie in jedem anderen Fall. Da es aber ungünstig ist, mit starken Temperaturgängen zu arbeiten, so empfiehlt es sich, die Außentemperatur, die im wesentlichen durch die Temperatur des Mantels dargestellt wird, nicht außerhalb der Anfangs- oder Endtemperatur des Versuches fallen zu lassen. Bei länger dauernden Versuchen muß noch der Verdampfung des Kalorimeterwassers Rechnung getragen werden, die in einer Stunde etwa  $\frac{1}{2}$  g betrug. Die Abwägung des Kalorimeters geschah mit Vertauschung auf einer Tafelwaage, die für diese Zwecke genau genug war. Näheres darüber bei den einzelnen Serien.

#### Beispiel eines Versuches.

Als Beispiel diene der Versuch Nr. 20 vom 6. Januar 1906 (vgl. auch Tabelle p. 60, 61).

1. Gewicht des Kalorimetergefäßes  $K$  (Fig. 1) + Wasser:  
11<sup>h</sup> 0' 4400,7 g ohne Korrektion.

2. Tourenzahl des Rührers schwankend zwischen 26—30 pro Minute.

3. Zimmertemperatur  $21,4^{\circ}$ ;  $21,3^{\circ}$ ;  $21,3^{\circ}$ . Manteltemperatur  $17,8^{\circ}$ ;  $17,8^{\circ}$ ;  $17,9^{\circ}$ .

4. Einstellung am Kompensationsapparat  $K_1$  in Ohm.

Zeit	Strom	Spannung
1 <sup>h</sup> 57'	5,0160	—
57 $\frac{1}{2}$	—	5,0130
58	152	—
58 $\frac{1}{2}$	—	122
59	147	117
59 $\frac{1}{2}$	145	—
2 0	138	114
Mittel	5,0148	5,0121

5. Temperaturkurve der Hauptperiode (mit dem Quecksilberthermometer beobachtet).

Zeit	Ablesung
1 <sup>h</sup> 57' 0''	17,79° Strom geschlossen
57 1/2	17,85
58	17,98
58 1/2	18,16
59	18,40
59 1/2	18,66
2 0	— Strom geöffnet
2 0 1/2	19,14
1	19,30
1 1/2	19,40
2	19,47
3	19,55
4	19,58
5	19,60
9	19,60

Mitteltemperatur 18,70°

Die Zahlen sind in Fig. 10 aufgetragen.

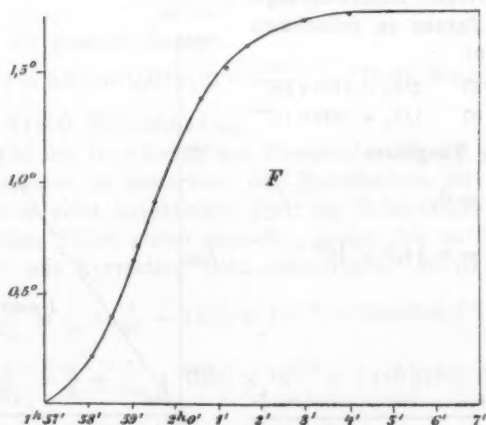


Fig. 10. Kurve der Hauptperiode.

6. *Vor- und Nachperiode.* Büchse von 8 Ohm ( $w_0$ ) mit den Nebenschlüssen  $w$  und  $N$  (vgl. Fig. 8).

Vorperiode			Nachperiode		
$w = 97 \text{ Ohm}$			$w = 106 \text{ Ohm}$		
Zeit	$N_1$	$1/N \times 10^7$	Zeit	$N_2$	$1/N \times 10^7$
1 <sup>h</sup> 48' 30"	7840 Ohm	1275	2 <sup>h</sup> 10' 09"	9200 Ohm	1087
50 32	40	1275	10 50	9150	1093
52 25	50	1274	11 40	9060	1104
55 0	50	1274	12 08	9000	1111
56 20	40	1275	12 30	8950	1117
57 Strom geschlossen			12 58	8900	1124
			13 32	8840	1131
			14 39	8720	1147
			15 15	8650	1156
			15 43	8600	1163
			16 08	8550	1170
			16 40	8530	1172
			17 21	8440	1185
			18 13	8360	1196

Die Werte von  $1/N$  sind in den Figg. 11a u. b aufgetragen und durch die beobachteten Punkte ist zur Ausgleichung je eine Gerade hindurchgelegt. Es sind daraus zu entnehmen die Werte:

$$\text{für } t_1 = 1^h 57' \quad 1/N_1 = 1275 \times 10^{-7}$$

$$,, \quad t_2 = 2 \text{ } 07 \quad 1/N_2 = 1040 \times 10^{-7}$$

ferner die Tangenten:

$$\frac{d \, 1/N_1}{d \, t} = 0,$$

$$\frac{d \, 1/N_2}{d \, t} = + 14,0 \times 10^{-7}.$$



Fig. 11a. Nr. 20. Vorperiode.

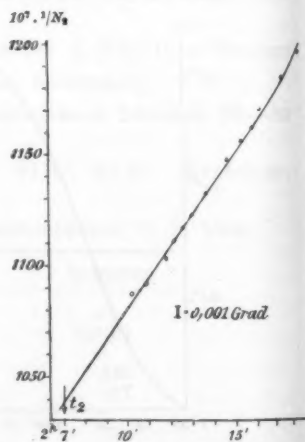


Fig. 11b. Nr. 20. Nachperiode.



## 7. Zeit des Stromschlusses.

Anfangsmarke bei +0,09"

Endmarke „ 179,96

$$t = 179,87$$

Hiermit sind alle Beobachtungsdaten gegeben.

An der Stromstärke ist nach p. 48 eine Korrektion von -0,6 Promille anzubringen. Da an dem Kompensationsapparat und dem Widerstand von 0,01 Ohm, der zur Messung der Stromstärke benutzt wurde, sowie an dem Normalelement keine in Betracht kommende Korrektion anzubringen ist, erhält man daher für die Stromstärke:

$$J = 5,0148 \text{ Amp.}$$

Die Teilspannung, welche an 17,15 Ohm gemessen ist, beträgt

$$0,050121 \text{ Volt;}$$

diese Zahl ist noch mit dem Faktor

$$f = \frac{11917,15}{17,15}$$

zu multiplizieren; die Spannung wird also

$$E = f \cdot 0,050121,$$

somit die gesamte Energie

$$E J t = 5,0148 \cdot 0,050121 \cdot \frac{11917,15}{17,15} \cdot 179,87 \text{ Wattsekunden}$$

(rund 31500 Wattsekunden).

Für die Berechnung der Temperaturdifferenz  $U = u_2 - u_1$  ist zunächst zu bemerken, daß Korrekturen für die Widerstände  $w$  nicht anzubringen sind; die Stöpselwiderstände sind in beiden Fällen gleich gemacht; ebenso ist an den Werten von  $N$  eine Korrektion nicht anzubringen. Es ist somit

$$\frac{1}{W_1} = \frac{1}{8} + \frac{1}{97} + 1275 \times 10^{-7} = 1354368,2 \times 10^{-7},$$

$$\frac{1}{W_2} = \frac{1}{8} + \frac{1}{106} + 1040 \times 10^{-7} = 1345379,6 \times 10^{-7},$$

$$\frac{1}{W_1} - \frac{1}{W_2} = 8988,6 \times 10^{-7}.$$

Da die Mitteltemperatur nach den Versuchen unter Nr. 5  $18,70^\circ$  ist, so ist nach Tabelle p. 46

$$\log B = 1,568290.$$

Daraus folgt der unkorrigierte Wert von  $U$  zu

$$U = 1,8253^\circ$$

(mit dem Quecksilberthermometer nach (5) ist beobachtet  $1,81^\circ$ .)

Hieran ist noch die Korrektion wegen des Wärmeaustausches anzubringen. Die Gesamtfläche über  $u_1$  zwischen  $t_1 = 1^h 57'$  und  $t_2 = 2^h 07'$  beträgt nach Fig. 10

$$F = 13,14 \text{ Grad} \times \text{Minuten.}$$

Da der Gang der Vorperiode Null ist, fällt hier  $u_0$  mit  $u_1$  zusammen, es ist daher  $F$  zugleich das in Betracht kommende Integral  $\int_1^2 u dt$ . Die Größen  $v_1$  und  $v_2$  berechnen sich nach Gleichung (12) aus den Werten für  $d(1/N_1)/dt$  etc. zu

$$v_1 = 0, \quad v_2 = -0,00286,$$

Es folgt dann nach den Gleichungen (2)

$$a = 0,00157,$$

$$u_0 = 17,78^\circ; \quad u_1 - u_0 = 0.$$

Also die Korrektion:

$$aF = +0,0206^\circ.$$

Hieraus berechnet sich schließlich der korrigierte Wert der Temperaturdifferenz:

$$U_0 = 1,8459^\circ.$$

Der Wasserwert des Kalorimeters für einen Grad Erwärmung, bezogen auf das unter 1 angegebene Gewicht ergibt sich zu  $W = EJt/U_0$ ; somit ist

$$W = 17\,008 \frac{\text{Wattsekunden}}{\text{Grad}}.$$

Hieran ist noch eine Korrektion auf das runde Gewicht von 4400 g angebracht, so daß man schließlich erhält

$$W_0 = 17\,010 \frac{\text{Wattsekunden}}{\text{Grad}} \text{ bei } 18,7^\circ.$$

## Beobachtungsergebnisse.

In dieser Weise wurden nun zwei Eichungsserien angestellt, eine im November 1905 mit dem um eine vertikale Achse hin und her rotierenden Quirlrührer nach Berthelot, die andere im Januar 1906 mit dem früher l. c. benutzten auf und niedergehenden Ringrührer, dem noch zwei weitere Ringe angelötet waren. Bei beiden Serien war auch die Wassermenge im Kalorimeter verschieden.

Bei der Bestimmung der Verbrennungswärmen im chemischen Institut wurde eine solche Wassermenge benutzt, daß das Gewicht des Wassers plus dem äußeren Messinggefäß (*K*) 4450 g betrug, wobei keine Korrektur für die benutzten Gewichte und für Luftverdrängung angebracht ist. Das Kalorimetergefäß ist dabei bis dicht unter den Rand gefüllt, so daß die Bombe mit den Klemmen von Wasser bedeckt ist.

I. *Eichung mit dem Quirlrührer im November 1905.* — Die Eichungen mit dem Quirlrührer ergaben wenig zufriedenstellende Resultate. Es mag dies vielleicht mit daran liegen, daß mit zu geringer Tourenzahl gearbeitet wurde (25 bis 28 Touren pro Minute); aber es war anderenfalls zu befürchten, daß bei rascherem Rühren Wasser aus dem Apparat heraus-spritzte. Diese Versuche sind mit weniger Wasser angestellt als die folgende Serie.

Die Zahlen sind bezogen auf ein unkorrigiertes Bruttogewicht von 7400,0 g, wobei außer dem Kalorimetergefäß (724,2 g) und dem Wasser noch mitgewogen wurden: die Bombe (2725,4 g), Heizspule mit Klemmen (233,5 g) und Rührer mit Ebonit (326,5 g). Die Gesamtmetallmassen betragen danach 4009,6 g und das Gewicht des Wassers somit 3390,4 g, d. h. 335,4 g weniger als bei den Messungen von Hrn. Wrede.

Im folgenden sind die Messungsergebnisse zusammengestellt, \* ist die Mitteltemperatur des betreffenden Versuches, in der letzten Spalte sind die Abweichungen vom Mittelwert in Promille angegeben unter der Annahme, daß kein Temperaturkoeffizient vorhanden ist (vgl. später).

Nr.	<i>u</i>	Wattsekunden	Abweichung in Promille
3	24,2°	15 838	+3,3
4	18,6	754	-2,0
5	20,5	754	-2,0
6	17,9	834	+3,1
7	17,7	752	-2,1
8	19,8	775	-0,6
9	21,7	744	-2,6
10	19,1	752	-2,1
11	21,2	737	-3,1
12	16,8	801	+1,0
13	18,9	808	+1,5
14	20,9	798	+0,8
15	17,7	839	+3,4
16	19,8	808	+1,5

Der Mittelwert ist 15 785 Wattsekunden (Mitteltemperatur 19,6°) für das Kalorimeter mit dem obigen Wassergehalt + Bombe + Heizspule + Quirlrührer + Platinthermometer + Quecksilberthermometer.

Die weitere Umrechnung und der Vergleich mit der späteren Serie wird bei dieser erfolgen.

Die Abweichungen der einzelnen Messungen vom Mittel gehen bis über 3 Promille. Eine Untersuchung mit Thermoelementen zeigte große Temperaturdifferenzen während des Versuches zwischen verschiedenen Teilen des Kalorimeters, besonders das Wasser unter der Bombe schien zu stagnieren. Versuche mit dem Ringrührer ergaben in dieser Hinsicht viel bessere Resultate. Es wurde deshalb eine zweite Messungsserie mit dem um zwei Ringe vermehrten Ringrührer vorgenommen (Gewicht 302,5 g).

II. *Messungen mit dem Ringrührer im Januar 1906.* — Die Zahlen beziehen sich auf ein Bruttogewicht von 4400 g für das Kalorimetergefäß + Wasser, entsprechend einem Wassergewicht von 3676 g, d. h. um 50 g weniger als bei den Messungen von Hrn. Wrede; dies muß später in Rechnung gezogen werden. Daß um 50 g weniger Wasser angewandt wurde, rührt daher, daß die Heizspule, die bei der Messung der Verbrennungswärme nicht vorhanden ist, diesen Raum des Wassers ein-

nimmt. Die Gewichte sind nicht auf das Vakuum bezogen, ferner hat eine Vergleichung der von Hrn. Wrede benutzten Gewichte keine Differenz gegen die unsrigen ergeben, so daß also die hier gefundenen und entsprechend reduzierten Zahlen angewandt werden können, wenn die Wägungen mit den betreffenden Gewichten des chemischen Institutes ebenfalls ohne jede Korrektur vorgenommen werden.

Die Messungen mit dem Ringrührer ergaben ganz erheblich besser übereinstimmende Resultate, die auch unabhängig waren von der Schnelligkeit des Rührers; die Tourenzahl wurde von 28 bis 46 in der Minute variiert.

In der nachstehenden Tabelle sind die Messungsergebnisse mitgeteilt. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle auf p. 60 und 61 zusammengestellt. Der Mittelwert ist 16 999,2 Wattsekunden/Grad bei einer Mitteltemperatur von  $18,6^{\circ}$ .

Nr.	$\alpha$	$W_0$	Abweichung in Promille
17	16,5°	16 985	-0,8
18	18,3	17 000 <sub>8</sub>	+0,1
19	20,1	16 998 <sub>8</sub>	0
20	18,7	17 010 <sub>8</sub>	+0,6
22	17,7	16 998 <sub>8</sub>	-0,1
23	19,7	16 987 <sub>8</sub>	-0,7
24	21,5	16 992	-0,4
25	17,2	16 937	-0,7
26	19,1	17 003	+0,2
27	21,6	17 002 <sub>8</sub>	+0,2
28	23,4	17 008	+0,5
29	13,3	17 009	+0,6
30	15,2	17 008	+0,5
Mittel	18,6°	16 999 <sub>2</sub>	

Ein Temperaturkoeffizient ist nicht feststellbar, ebenso wie bei der ersten Serie die Abweichungen nicht irgendwie systematisch sind. Der Temperaturkoeffizient  $\alpha_0$  des aus dem Wasser und den Metallmassen zusammengesetzten Kalorimeters ergibt sich aus den Temperaturkoeffizienten  $\alpha$  und  $\alpha'$  und den

Zusammenstellung der Beobachtungen  
(vgl. Beispiel p. 52).

Nr.	Datum 1906	Touren pro Min.	G Gewicht korrig. weg. Ver- dampfung kg	t Zeit Sek.	Strom	Span- nung	Temperaturen				1/N <sub>1</sub> 10 <sup>-</sup>
					Ablesung von K <sub>1</sub>	Ohm	Zimmer	Mantel	u <sub>0</sub> ber.	Mittel- temp. u	
17	5. 1.	40	4,3960	180,41	5,0224	5,0197	20,4°	16,4°	17,15°	16,49°	3100,0
18	"	40	4,3944 <sup>1)</sup>	179,90	5,0194	5,0166	20,7	16,6	17,28	18,33	1984,0
19	"	40	4,3896 <sup>1)</sup>	180,27	5,0194	5,0161	20,6	20,9	19,64	20,11	2015,8
20	6. 1.	28	4,4007	179,87	5,0148	5,0121	21,3	17,8	17,78	18,70	1275,2
21 <sup>2)</sup>	11. 1.	28	4,3995	179,22	5,0792	5,0761	20,2	17,0	(17,16)	15,81	1590
22	"	46	4,3989	179,95	5,0780	5,0750	20,6	17,2	17,62	17,71	1886,5
23	"	38	4,3984	179,51	5,0776	5,0745	20,6	21,2	20,24	19,83	1746,0
24	"	38	4,3982	180,21	5,0765	5,0737	20,7	21,1	20,23	21,53	1278,8
25	17. 1.	34	4,3995	179,89	5,1630	5,1598	19,6	17,6	17,46	17,33	2136,0
26	"	34	4,3993	179,75	5,1574	5,1539	19,8	17,8	17,56	19,15	1332,6
27	"	36	4,3991	179,70	5,1577	5,1547	19,9	22,5	21,09	21,56	1263,2
28	"	38	4,3990	180,00	5,1526	5,1496	19,9	22,4	21,26	23,45	1306,5
29	3. 2.	34	4,4000	179,39	5,1428	5,1392	14,9	14,1	13,96	13,33	2193,7
30	"	35	4,3997	180,20	5,1389	5,1360	14,9	14,1	13,96	15,21	1581,9

Mittel 18,6

1) Bei den Versuchen Nr. 18 und 19 ist die Wasserabnahme stärker, durch die ist später vermieden worden.

2) Bei Versuch Nr. 21 war die Temperaturmessung mittels des Platindrahtes. Die Ablesung des Widerstandes  $w$  bez.  $N$  ergab sie sich, wie auch aus der Beobachtung.

3) Für diejenigen Vorperioden, bei denen keine Zahl angegeben ist, gilt die Näherung (vgl. p. 51).

4) Bei den Nebenschlüssen  $w$  ist in einigen Fällen noch eine kleine Korrektur anzubringen.

5)  $W_0$  ist korrigiert auf das Bruttogewicht 4400 g und auch wegen der Temperatur. Versuche 29 und 30 in Betracht, bei denen die Zimmertemperatur tiefer war.

teiling der Beobachtungen.

Beispiel (p. 52).

Mitteltemp. s	Nebenschluß <i>N</i>		Temp.-Gang		Nebenschluß <i>w</i> <sup>4)</sup>		<i>a</i>	<i>F</i> Gesamtfläche Grad × Min.	<i>u</i> <sub>1</sub> − <i>v</i> <sub>0</sub>	<i>U</i> <sub>0</sub> Temp.-Differenz korrigiert	<i>W</i> <sub>0</sub> <sup>5)</sup> Wattsek./Grad korrigiert	
	1/ <i>N</i> <sub>1</sub>	1/ <i>N</i> <sub>2</sub>	$\frac{d1/N_1}{dt}$ <sup>3)</sup>	$\frac{d1/N_2}{dt}$	<i>w</i> <sub>1</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>						
	10 <sup>−7</sup> ×		10 <sup>−7</sup> ×		Ohm							10 <sup>−3</sup> ×
16,40	2100,0	1951,5	− 14,5	+ 2,51	89	96	1,81	13,64	+ 1,59°	1,8614°	16985	
18,33	1984,0	1896,0	—	+ 18,7	96	105	1,81	13,43	− 0,14	1,8530	17000 <sub>6</sub>	
20,13	2015,8	2814,0	− 3,72	+ 12,1	105	117	1,77	13,35	+ 0,43	1,8590	16998 <sub>6</sub>	
18,70	1275,2	1040,0	0	+ 14,0	97	106	1,57	13,14	0	1,8459	17010 <sub>6</sub>	
15,81	(1600)	2007,0	− 15,7	− 2,7	85	93	(1,34)	13,62	(+ 2,80)	(1,9151)	— <sup>2)</sup>	
17,72	1886,5	2007,3	− 5,35	+ 6,54	93	102	1,27	13,80	+ 0,83	1,8951	16998	
19,65	1746,0	1240,8	− 12,10	+ 2,80	102	112	1,59	13,79	+ 1,54	1,8916	16987 <sub>6</sub>	
21,53	1278,8	1552,0	—	+ 17,2	112	125	1,61	13,48	− 0,86	1,8978	16992	
17,23	2136,0	1272,3	− 8,13	+ 5,00	91	99	1,34	13,94	+ 1,21	1,9594	16987	
19,13	1332,6	1180,0	—	+ 19,90	99	109	1,60	13,70	− 0,63	1,9517	17003	
21,54	1268,2	1215,0	− 3,62	+ 10,20	112	125	1,48	13,89	+ 0,50	1,9517	17002 <sub>6</sub>	
23,43	1306,5	1335,0	—	+ 25,50	125	141	1,71	13,94	− 1,24	1,9505	17008	
13,23	2133,7	1562,0	− 12,56	+ 2,21	77	83	1,47	13,70	+ 1,64	1,9365	17009	
13,21	1581,9	1257,6	—	+ 16,75	83	90	1,51	13,60	− 0,29	1,9422	17008	
18,6	Mittel 16999 <sub>6</sub>											

ker, durch den Rührer allmählich Wasser herausgeschafft wurde. Dieser Übelstand

Platinthermometers mißglückt; durch ein nicht mehr feststellbares Versehen in der Beobachtung mit dem Quecksilberthermometer hervorgeht, um  $1\frac{1}{2}$  Proz. falsch.

st, gilt die Nachperiode des vorbergehenden Versuches gleichzeitig als Vorperiode

kleine Korrektur wegen der in Vor- und Nachperiode verschiedenen Stöpselwider-

gen der Temperatur des Normalelementes. Die letzte Korrektur kommt nur für die Differenz als sonst.

Wärmekapazitäten  $k$  und  $k'$  des Wassers und der Metallmassen zu

$$\alpha_0 = \frac{k\alpha + k'\alpha'}{k + k'}.$$

Der Temperaturkoeffizient  $\alpha$  des Wassers ist in dieser Gegend ca.  $-3,7 \times 10^{-4}$ , es wird deshalb nach den vorstehenden Angaben über die Metall- und Wassermassen ein etwa 10 mal so großer positiver Temperaturkoeffizient ( $+3,7 \times 10^{-3}$ ) für die Metallmassen gefordert, wenn  $\alpha_0 = 0$  sein soll. Aus den vorliegenden Beobachtungen konnte aber nur ein solcher bis etwa  $+2 \times 10^{-3}$  festgestellt werden. Indessen ergeben die obgen Zahlen, daß der *Wasserwert des Kalorimeters etwa zwischen 13 und 23° konstant ist.*

III. *Umrechnung der erhaltenen Zahlen für den Gebrauch bei der Bestimmung der Verbrennungswärmen.* — Wenn die Serie vom November 1905 auch wesentlich ungenauer ist als die vom Januar 1906, so muß sie doch innerhalb der Beobachtungsfehler mit dieser übereinstimmen; dies ist auch tatsächlich der Fall.

Zum Zweck der Vergleichung beider Serien ist zu bedenken, daß das Kalorimeter bei der später angestellten Serie 285,4 g Wasser mehr enthält, daß ferner statt des Quirlrührers der Ringrührer angewandt wurde.

Die in Betracht kommenden Gewichte der beiden Rührer sind:

Für den Ringrührer	302,5 g
„ „ Quirlrührer	230,0 „
Differenz	72,5 g

Diese Differenz entspricht, da beide Rührer aus Messing sind, 6,5 g Wasser. Es sind also zu den Versuchen im November 1905 zu addieren:

Für Wasser	285,4 Kal.
Differenz der Rührer	6,5 „
	291,9 Kal. = 1222 Wattsekunden.

(4,188 Wattsek. = 1 Kal. bei 15°.)

Man erhält also aus der Serie vom November 1905 17 007 Wattsekunden/Grad in genügender Übereinstimmung mit der aus der zweiten Serie sich ergebenden Zahl 16 999 Wattsekunden/Grad.



Für die Verbrennungsversuche, bei denen die Heizspule (24 Kal.) und das Quecksilberthermometer (3 Kal.) fehlten, andererseits 50 g mehr Wasser vorhanden war, sind noch  $50 - 27 = 23$  Kal., entsprechend 96,3 Wattsekunden zu addieren, soweit die Versuche mit dem Ringrührer angestellt sind.

Bei den Verbrennungsversuchen sind also folgende Werte für das Kalorimeter anzuwenden, die das Ergebnis der Eichung darstellen:

Bei Verwendung des Ringrührers 17 095 Wattsekunden/Grad

„ „ „ Quirlrührers 17 068 „ „

Zur Umrechnung der Wattsekunden in Kalorien wird in diesem Fall am besten der in der Reichsanstalt ermittelte Wert verwendet, da bei diesem dieselben elektrischen Einheiten zugrunde liegen. Über diese Messungen soll demnächst berichtet werden.

Es möge noch bemerkt werden, daß bei Angabe der Verbrennungswärmen auch die Phasen des Anfangs- und Endproduktes näher bezeichnet werden sollten, da hierüber Zweifel entstehen können. Z. B. wird gewöhnlich bei den Verbrennungswerten angenommen, daß im Endprodukt der Stickstoff als Gas, das Wasser als Flüssigkeit vorhanden ist; doch ist dies nicht selbstverständlich.

Die für die Verbrennungswärmen auf Grund dieser Eichung erhaltenen Resultate werden von seiten des Berliner Ersten Chemischen Instituts an anderer Stelle mitgeteilt werden.

(Eingegangen 14. Juli 1906).

### 3. Über das Drehspulengalvanometer; von W. Jaeger.

Inhalt: Einleitung. Empfindlichkeit des Nadelgalvanometers. Drehspulengalvanometer: a) Bewegung eines schwingenden Systems im aperiodischen Grenzfall; b) Bedingungen für die Empfindlichkeit des Drehspulengalvanometers; c) Einfluß der Dämpfung im offenen Stromkreis und des Klemmenwiderstandes auf die Empfindlichkeit; d) Formeln zur Berechnung der Galvanometerkonstanten; e) Anwendung der Drehspulengalvanometer; f) Ballistische Galvanometer; g) Vergleichung der Empfindlichkeiten des Nadel- und Drehspulengalvanometers. Zusammenstellung.

#### Einleitung.

Über Drehspulengalvanometer ist vor einiger Zeit eine ausführliche Mitteilung von Hrn. W. P. White erschienen<sup>1)</sup>, in welcher dieser auch auf meine Veröffentlichungen über jenen Gegenstand<sup>2)</sup> öfter zurückkommt. Dies gibt mir Veranlassung, die damaligen Betrachtungen hier in der Hauptsache nochmals zusammenzufassen und zum Teil zu ergänzen, wobei ich gleich bemerken will, daß ich mich im wesentlichen in Übereinstimmung mit Hrn. White befinde.

Die für das Drehspulengalvanometer und dessen Empfindlichkeit in Betracht kommenden Gesichtspunkte sind wesentlich verschieden von denjenigen beim Nadelgalvanometer; es ist daher vielleicht nicht überflüssig, die für das letztere Instrument gültigen Bedingungen, soweit sie hier in Vergleich zu ziehen sind, kurz anzuführen.

#### Empfindlichkeit des Nadelgalvanometers.

Definiert man die Stromempfindlichkeit  $S$  eines Nadelgalvanometers, bei dem durch den Strom ein Winkelausschlag

1) W. P. White, Phys. Rev. 19. p. 305. 1904.

2) W. Jaeger, Zeitschr. f. Instrumentenk. 23. p. 261 und p. 353. 1903.

hervorgerufen wird, als denjenigen Winkel, welcher der Stromstärke 1 in absoluten C.G.S.-Einheiten entspricht und bedeutet  $C$  den absoluten Reduktionsfaktor des Galvanometers,  $D$  die Direktionskraft des magnetischen Feldes (diejenige der Aufhängung ist meist sehr klein dagegen und kann dann bei diesen Betrachtungen außer acht gelassen werden),  $q$  die dynamische Galvanometerkonstante, so ist

$$(1) \quad S = 1/C = q/D. ^1)$$

Beim Nadelgalvanometer ist  $q = GM$  zu setzen, wo  $M$  das magnetische Moment der Nadel bedeutet,  $G$  die von der Windungszahl und den sonstigen Konstanten der Spule abhängige sogenannte Galvanometerfunktion. Sieht man von dem durch die Umspinnung des Drahtes beanspruchten Raum ab, so kann man  $G = g\sqrt{w}$  setzen, wo  $w$  den Widerstand der Galvanometerwicklung bedeutet und  $g$  die Multiplikatorfunktion für dasselbe Instrument, wenn der den Wicklungsraum ausfüllende Draht den Widerstand von 1 Ohm besitzt. Die Direktionskraft  $D$  ist durch Astasierung der Nadel in weiten Grenzen zu variieren; führt man an ihrer Stelle deshalb das konstante Trägheitsmoment  $K$  des schwingenden Systems ein, welches mit  $D$  durch die Beziehung  $\tau = \pi\sqrt{K/D}$  verbunden ist ( $\tau$  = halbe Schwingungsdauer des vollkommen ungedämpften Systems), so erhält man für das Nadelgalvanometer

$$(2) \quad S = \left(\frac{M}{K} \cdot \frac{g}{\pi^2}\right) \sqrt{w} \tau^2 = N \sqrt{w} \tau^2.$$

Diese für das Nadelgalvanometer charakteristische Formel gestattet einerseits in bekannter Weise die Umrechnung der für bestimmte Werte von  $w$  und  $\tau$  ermittelten Stromempfindlichkeit auf einen anderen Widerstand und andere Schwingungsdauer, andererseits läßt sie erkennen, daß sowohl das Verhältnis  $M/K$  wie auch  $g$  möglichst groß gemacht werden muß. Um das Verhältnis des magnetischen Momentes der Nadel zum Trägheitsmoment möglichst groß zu machen, verwendet man nach Kelvin viele kurze, übereinander angeordnete Magnete, während andererseits die Multiplikatorfunktion da-

1) F. Kohlrausch, Lehrbuch d. Phys. p. 474. 1905. Die dort gewählte Bezeichnung für die einzelnen Größen ist hier beibehalten.

durch groß gemacht wird, daß die Windungen möglichst nahe an die Nadel herangebracht werden; dies bedingt aber wieder möglichst kleine Dimensionen für die Nadel. Beide Bedingungen sind zur Erreichung einer großen Stromempfindlichkeit gleichzeitig nötig, kleine Dimensionen der Nadeln und kleines Trägheitsmoment im Verhältnis zum magnetischen Moment, also auch möglichst hohe magnetische Sättigung. Auf weitere Einzelheiten und Kautelen, die ja auch genügend bekannt sind, soll hier nicht eingegangen werden. Das Vorstehende ist nur angeführt, um den Unterschied gegenüber dem Drehspulengalvanometer deutlicher zu machen.

In den meisten Fällen kommt es indes weniger auf die Stromempfindlichkeit des Galvanometers, als auf seine *Spannungsempfindlichkeit* an, d. h. auf den Ausschlag (ausgedrückt in Bruchteilen des Radius), den eine in den Stromkreis des Galvanometers eingeschaltete elektromotorische Kraft, gemessen in absoluten C.G.S.-Einheiten, hervorruft.

Beim Nadelgalvanometer ist nun bekanntlich die günstigste Anordnung in bezug auf die Empfindlichkeit dann vorhanden, wenn der Widerstand des äußeren Stromkreises gleich dem Spulenwiderstand des Galvanometers ist. Die Spannungsempfindlichkeit  $P$  ist dann also

$$(3) \quad P = \frac{S}{2w} = N \frac{r^2}{2\sqrt{w}} \cdot 1)$$

#### Drehspulengalvanometer.

Beim Drehspulengalvanometer müssen andere Betrachtungen Platz greifen, um ein Maß für seine Empfindlichkeit und eine Basis zur Vergleichung verschiedener Typen untereinander und mit den Nadelgalvanometern zu gewinnen.

Es ist früher schon mehrfach hervorgehoben worden, daß das Drehspulengalvanometer am günstigsten zu verwenden ist im sogenannten aperiodischen Grenzzustand, in welchem also das schwingende System, gerade ohne einen Umkehrpunkt in

1) Der Einwand des Hrn. White gegen diese Betrachtungsweise für die Spannungsempfindlichkeit erscheint mir nicht zutreffend.

seiner Bewegung zu haben, in die Ruhelage geführt wird; auch Hr. White schließt sich dieser Auffassung an.<sup>1)</sup>

a) *Bewegung eines schwingenden Systems im aperiodischen Grenzfall.* — Für diesen Zustand gilt  $p^2 = 4KD$ , wenn  $p$  die Dämpfungskonstante des Systems bedeutet; die Differentialgleichung für gedämpft schwingende Systeme vereinfacht sich dann sehr. Es ist in diesem Fall praktisch, an Stelle der Schwingungsdauer  $\tau$  des ungedämpften Systems die mit ihr durch die Beziehung

$$(4) \quad \mathfrak{T} = \tau/\pi = \sqrt{K/D}$$

verknüpfte ballistische Ausschlagszeit einzuführen. Wird ferner statt der Zeit  $t$  die Größe  $\vartheta = t/\mathfrak{T}$  eingesetzt und bedeutet  $\varphi$  die Ausschlagswinkel, so lautet die Differentialgleichung für den aperiodischen Grenzfall ganz allgemein:

$$(5) \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \vartheta^2} + 2 \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} + \varphi = f(\vartheta).$$

Für  $f(\vartheta) = 0$ , wenn also keine ablenkende Kraft vorhanden ist, folgt hieraus

$$(6) \quad \varphi = (A + B\vartheta)e^{-\vartheta},$$

worin die Konstante  $A$  den Ausschlag des Systems zur Zeit  $\vartheta=0$ ,  $B-A$  die Geschwindigkeit zur gleichen Zeit darstellen.

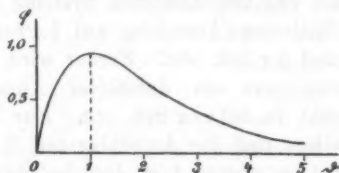


Fig. 1.

Fig. 1 zeigt die Schwingungskurve für  $A = 0$  und  $B = e$ , also für

$$(7) \quad \varphi = e\vartheta e^{-\vartheta};$$

1) Für ballistische Galvanometer ergibt sich nach Diesselhorst (Ann. d. Phys. 9. p. 458. 1902), daß es ebenfalls in der Nähe des aperiodischen Grenzfalles am besten zu brauchen ist (vgl. p. 461). Hr. Diesselhorst hat sich auch eingehend mit dem Studium der Drehspulengalvanometer beschäftigt und ich bin ihm für mancherlei Anregung und Ratschläge auf diesem Gebiete zu Dank verpflichtet.

die Kurve stellt dann den ballistischen Ausschlag mit dem Maximum = 1 für  $\vartheta = 1$  ( $t = \mathfrak{T}$ ) dar. Allgemein ist, wenn  $V$  die Anfangsgeschwindigkeit (bezogen auf  $\mathfrak{T}$  als Einheit) bedeutet

$$\varphi = V \vartheta e^{-\vartheta}$$

und die Geschwindigkeit

$$v = V(1 - \vartheta)e^{-\vartheta}.$$

Rechnet man die Kurve von  $\vartheta = 1$  ( $t = \mathfrak{T} = \sqrt{K/D}$ ) an, so entspricht das dem Fall, daß das Galvanometer durch eine ablenkende Kraft einen definitiven Ausschlag  $\varphi = 1$  erhält, während es zur Zeit 0 in Ruhe ist. Die neue Gleichgewichtslage kann als erreicht angesehen werden, wenn der Rest eine zu vernachlässigende Größe ist. Nennt man den Maximalausschlag  $\Phi$  ( $\Phi = V/e$  für  $\vartheta = 1$ ), so erhält man nach (7)

$$\text{für } \vartheta \text{ oder } \frac{t}{\mathfrak{T}} = 10,3 \quad 12,0 \quad 12,6,$$

$$\frac{\varphi}{\Phi} = 1/1000 \quad 1/5000 \quad 1/10000.$$

Da  $\mathfrak{T} = \tau/\pi$  ist, so heißt das also, wenn die halbe Schwingungsdauer des ungedämpften Systems  $\tau$  Sek. beträgt, so geht ein ballistischer Ausschlag auf 1 Promille zurück in  $10,3 \tau/\pi$  oder rund  $3 \tau$  Sek. etc. Ferner wird von der Ruhelage des Systems aus ein definitiver Ausschlag bis auf 1 Promille erreicht in  $9,3 \tau/\pi$  Sek. etc. Für das ballistische System folgt weiter, daß die Ausschlagszeit  $\mathfrak{T}$  für den maximalen Wert des Ausschlags  $1/\pi$  der (halben) Schwingungsdauer des ungedämpften Systems beträgt und daß die Zeit, bis der Ausschlag auf 1 Promille wieder zurückgeht, etwa das 10fache dieser Ausschlagszeit ist.

Diese Beziehungen sind unabhängig von den Konstanten des Instrumentes und die Gleichungen gelten ganz allgemein für jedes im aperiodischen Grenzfall schwingende System und für jede Schwingungsdauer.

Außer den beiden eben behandelten Fällen des „ballistischen Ausschlages“ und des „definitiven Ausschlages“ interessiert noch der ebenfalls öfter vorkommende Fall, daß auf

das äußere System eine Kraft wirkt, die sich gleichmäßig mit der Zeit, also auch proportional  $\vartheta$  ändert. Es sei dann

$$f(\vartheta) = V \vartheta.$$

Wenn das Galvanometer keine Trägheit hätte, so würde die ablenkende Kraft dem System eine solche Geschwindigkeit erteilen, daß sofort  $d\varphi/d\vartheta = V$  wäre; infolge der Trägheit wird aber diese Geschwindigkeit erst nach einiger Zeit erreicht.

Die Bewegung (Ausschlag  $\varphi$ ) des Galvanometers ist dann gegeben durch

$$(8) \quad \frac{\varphi}{V} = \vartheta - 2 + (\vartheta + 2)e^{-\vartheta}.$$

Nach einer gewissen Zeit verschwindet das Glied mit der  $e$ -Funktion bis auf eine zu vernachlässigende Größe und man hat dann

$$(9) \quad \frac{\varphi}{V} = \vartheta - 2.$$

Es ist also eine dauernde zeitliche Verschiebung zwischen Kraft und System vorhanden, da der Ausschlag des letzteren für größere  $\vartheta$  von  $\vartheta = 2$  statt von  $\vartheta = 0$  an zu rechnen ist.

Fig. 2 zeigt den Verlauf der wieder allgemein für den aperiodischen Grenzzustand gültigen Formel (8); die punktierte Gerade entspricht dem Fall, daß keine Trägheit vorhanden ist.

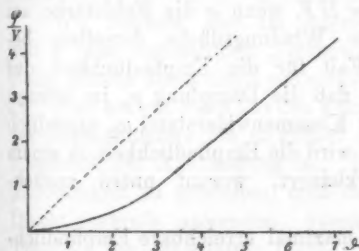


Fig. 2.

Nach einer Zeit, die  $\vartheta = 5$  entspricht, macht das Glied mit der  $e$ -Funktion nur noch etwa 1 Proz. Fehler. Der Ausschlag bleibt schließlich um  $2V$  hinter demjenigen zurück, den das System ohne

Trägheit haben würde und es erreicht diesen Ausschlag erst um  $2T$  Sek. später. Bei schnell veränderlichen Vorgängen bleibt also ein Galvanometer um so mehr zurück, je größer die Schwingungsdauer des ungedämpften Systems ist. Man wird deshalb diese Schwingungsdauer möglichst klein zu machen suchen, wenn das Galvanometer dem Vorgang mög-

lichst gut folgen soll (vgl. z. B. die Oszillographen). Obgleich in diesem Fall ein weniger gedämpftes Instrument den Vorzug zu verdienen scheint, ist doch auch hier oft der aperiodische Zustand vorteilhaft, weil anderenfalls Schwingungen auftreten, die die Beobachtung im Anfang der Bewegung des Systems stören.

b) *Bedingungen für die Empfindlichkeit des Drehspulengalvanometers.* — Nach diesen allgemein für schwingende Systeme im Grenzfall der Aperiodizität geltenden Betrachtungen müssen nun speziell die Eigenschaften des Drehspulengalvanometers Berücksichtigung finden.

Die gesamte Dämpfungskonstante  $p$  setzt sich zusammen aus der Dämpfung  $p_0$  im offenen Stromkreis und aus der elektrodynamischen Dämpfung, welche dadurch entsteht, daß in der bewegten Spule eine elektromotorische Kraft induziert wird, welcher eine durch den Widerstand  $W$  des Schließungskreises bedingte Stromstärke entspricht.

Diese Dämpfung ist bekanntlich  $q^2/W$ , so daß man hat

$$(10) \quad p = p_0 + \frac{q^2}{W} = p_0 + \frac{q^2}{w + w_k},$$

wenn  $w$  den Widerstand des äußeren Schließungskreises,  $w_k$  den Klemmenwiderstand des Galvanometers (bez. der Spule) und  $W = w + w_k$  den Gesamtwiderstand des Schließungskreises bedeutet. Andererseits ist  $q = HF$ , wenn  $q$  die Feldstärke am Ort der Spule und  $F$  die Windungsfläche derselben bezeichnet. Der günstigste Fall für die Empfindlichkeit des Galvanometers ist nun der, daß die Dämpfung  $p_0$  im offenen Stromkreis Null ist und der Klemmenwiderstand  $w_k$  unendlich klein gegen  $w$ . Andernfalls wird die Empfindlichkeit in einem angebbaren Verhältnis verkleinert, worauf unten zurückgekommen wird.

Setzt man also, um die maximal erreichbare Empfindlichkeit zu erhalten, zunächst  $p_0 = 0$  und  $w_k = 0$  (beim Nadelgalvanometer war  $w = w_k$  die günstigste Bedingung), so erhält man durch Einführung von  $\mathfrak{E} = \sqrt{K/D}$  für die Stromempfindlichkeit  $S = 1/C$  und die Spannungsempfindlichkeit  $P = S/W$  die folgenden Werte<sup>1)</sup>:

1) Hier ist  $S$  definiert als derjenige Ausschlag (in Teilen des Radius), den die Stromstärke 1 in C.G.S.-Einheiten hervorruft,  $V$  als der Ausschlag, der durch die Spannung 1 in C.G.S.-Einheiten bewirkt wird.



$$(11) \quad S = q/D = \sqrt{\frac{2 \mathfrak{T} w}{D}} \quad \text{oder} \quad = \sqrt{\frac{2 \mathfrak{T}^3 w}{K}} \quad 1)$$

und

$$P = S/w = \sqrt{\frac{2 \mathfrak{T}}{w D}} \quad \text{oder} \quad = \sqrt{\frac{2 \mathfrak{T}^3}{w K}}.$$

Als diejenigen Größen, welche bei einem Galvanometer als gegeben bez. als Bedingung zu betrachten sind, hat man offenbar die Schwingungsdauer bez. die Größe  $\mathfrak{T}$  und den Widerstand des äußeren Schließungskreises anzusehen. Der Widerstand ist meist durch die Meßanordnung gegeben, während sich die Größe der Schwingungsdauer nach der Art der Methode richtet und z. B. eine andere sein muß bei ballistischen Versuchen als bei Messung mit dauernden Ausschlägen. Im Zusammenhang mit der Schwingungsdauer steht auch, wie früher angegeben, die Rückkehrzeit des Systems, deren Größe gleichfalls für den Gebrauch des Galvanometers nicht ohne Bedeutung ist.

Durch Vergrößerung der Schwingungsdauer kann man größere Empfindlichkeit erreichen, aber diese Vergrößerung ist nur bis zu einer gewissen Grenze möglich. Andere Versuche verlangen wieder eine möglichst kleine Schwingungsdauer.

Wir nehmen also im folgenden die Größen  $\mathfrak{T}$  (bez.  $\tau$ ) und  $W$  (den sogenannten „Grenzwiderstand“, der das Galvanometer gerade aperiodisch schwingend macht) bez.  $w$  als gegeben an. Man ersieht dann aus den Formeln, daß die Empfindlichkeit des Galvanometers um so größer ausfällt, je kleiner die Direktionskraft der Aufhängung ist. Um nun möglichst hohe Empfindlichkeit zu erreichen, muß man also eine möglichst kleine Direktionskraft anwenden, vorausgesetzt natürlich, daß die Trägheit der geforderten Größe  $\mathfrak{T} = \sqrt{K/D}$  entsprechend gewählt werden kann. Die Empfindlichkeit wächst also bei gegebenem  $\mathfrak{T}$  proportional  $1/\sqrt{D}$ . Durch kein Mittel (Vergröße-

1) Diese beiden Formeln sind für die folgenden Betrachtungen insofern identisch, als bei gegebener Schwingungsdauer  $\mathfrak{T}$  das Verhältnis  $K/D$  ebenfalls gegeben ist. Ich habe aber, wie es auch Hr. White getan hat, diese beiden Formeln hier aufgenommen, da die Weglassung der Formeln mit  $K$  zu Mißverständnissen führen kann.

rung der Feldstärke, Wahl der Windungsfläche) ist man imstande, die durch die obigen Formeln gegebene Grenze bei Drehspulengalvanometern zu überschreiten; in den meisten Fällen wird sie aber nahe erreicht.

c) *Einfluß der Dämpfung im offenen Stromkreis und des Klemmenwiderstandes auf die Empfindlichkeit.* — Wenn die Dämpfungskonstante  $p_0$  im offenen Stromkreis von Null verschieden ist und dementsprechend die Schwingungsdauer im offenen Stromkreis ein Dämpfungsverhältnis zweier aufeinander folgenden Schwingungen gleich  $k_0$  besitzt, dem ein logarithmisches Dekrement  $A_0 = \log \text{nat } k_0$  entspricht, so ist, wie ich früher gezeigt habe (l. c. p. 354) die Empfindlichkeit des Galvanometers um einen Faktor  $\alpha$  kleiner als die maximal für gegebene Werte von  $\mathfrak{I}$ ,  $w$  und  $D$  nach Formel (11) erreichbare Empfindlichkeit. Dieser Faktor ist:

$$(12) \quad \alpha = \sqrt{1 - \frac{p_0}{2 \mathfrak{I} D}} = \sqrt{1 - \frac{p_0 \mathfrak{I}}{2 K}}$$

oder

$$\alpha = \sqrt{1 - \sqrt{\frac{A_0^2}{\pi^2 + A_0^2}}}.^1)$$

Ist andererseits der Klemmenwiderstand  $w_k$  gegen den Widerstand  $w$  des äußeren Schließungskreises nicht unendlich klein, so ist die Spannungsempfindlichkeit um den echten Bruch

$$(13) \quad \beta = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{w_k}{w}}}$$

kleiner als nach Formel (11).<sup>1)</sup> Allgemein ist also die Spannungsempfindlichkeit

$$(14) \quad P = \sqrt{\frac{2 \mathfrak{I}}{w D}} \cdot \alpha \cdot \beta;$$

und die Stromempfindlichkeit

$$S = \sqrt{\frac{2 \mathfrak{I} w}{D}} \cdot \frac{\alpha}{\beta}.$$

1) Unter Berücksichtigung der Beziehungen  $p_0 / 2 K = A_0 / T_0$  und  $\mathfrak{I} = \sqrt{K / D}$ .

2) Die Stromempfindlichkeit ist um den Faktor  $1/\beta = \sqrt{1 + w_k/w}$  größer als nach Formel (11).

Aus den folgenden Tabellen ist die Abhängigkeit der Größe  $\alpha$  von  $A_0$  bez.  $k_0$  und der Größe  $\beta$  von  $w_k/w$  ersichtlich.

Tabelle für  $\alpha$ .

$\alpha$	$A_0$	$k_0$
1,0	0	0
0,9	0,61	1,8
0,8	0,21	3,3
0,7	1,86	6,4
0,6	2,62	13,7
0,5	3,56	35,2
0	$\infty$	$\infty$

Tabelle für  $\beta$ .

$\beta$	$w_k/w$
1,0	0
0,9	0,235
0,8	0,562
0,7	1,04
0,6	1,78
0,5	3,00

Man ersieht aus diesen Tabellen, daß schon ziemlich große Werte von  $k_0$  und von  $w_k/w$  dazu gehören, um die Empfindlichkeit erheblich herabzusetzen. Wenn z. B. die Dämpfung des Galvanometers so groß ist, daß bei offenem Stromkreis der folgende Ausschlag die Hälfte des vorhergehenden ist ( $k=2$ ), so verliert man erst 10 Proz. an Empfindlichkeit, und um diese auf die Hälfte herabzusetzen, muß  $k_0 = 35$ , das Instrument also fast aperiodisch gedämpft sein. Dies Ergebnis ist sehr wesentlich, da sich mit einem im offenen Stromkreis wenig gedämpften Instrument schlecht arbeiten läßt.<sup>1)</sup>

Ist andererseits der Klemmenwiderstand des Galvanometers gleich dem äußeren Widerstand, so verliert man etwa 30 Proz. der Empfindlichkeit und erst wenn er dreimal so groß als der äußere Widerstand wird, sinkt die Empfindlichkeit auf die Hälfte der unter den günstigsten Bedingungen zu erreichenden Empfindlichkeit. Auch dieser Umstand ist sehr wesentlich, besonders, wenn der äußere Widerstand klein sein soll, da der Klemmenwiderstand dann nicht sehr klein im Verhältnis zu  $w$  gemacht werden kann. Denn der Klemmenwiderstand setzt sich zusammen aus dem Widerstand der Spule und demjenigen der Zuleitungen (Aufhängedraht und untere

1) Die Dämpfung im offenen Stromkreis wird bei Instrumenten mit Rahmenwicklung hauptsächlich durch die Wirbelströme im Rahmen der Spule bewirkt, der, um die Dämpfung nicht zu groß zu machen, aufgeschlitzt und durch einen Widerstand überbrückt ist. Durch Veränderung dieses Widerstandes kann die Dämpfung variiert werden.

Spirale). Dieser letztere Widerstand hat naturgemäß bei kleinem Spulenwiderstand einen prozentisch höheren Wert als bei größeren Widerständen.

Bei guten Instrumenten ist meist die wirklich erreichte Empfindlichkeit nahe der gemäß der Größen  $\mathfrak{Z}$ ,  $W$  und  $D$  nach den Formeln (11) erreichbaren Empfindlichkeit, wie aus den folgenden Beispielen hervorgeht. Es sind dies drei Instrumente von Siemens & Halske, die durch die Grenzwiderstände  $W = w + w_k$  und die Klemmenwiderstände  $w_k$ <sup>1)</sup> charakterisiert sind. Diese ergaben die in der folgenden Tabelle angegebenen Faktoren  $\alpha$  und  $\beta$  bez.  $\alpha\beta$ .

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
$W$	60	700	10 000 Ohm
$w_k$	20	100	300
$w$	40	600	9700
$A_0$	1,92	0,21	1,14
$\alpha$	0,69	0,97	0,81
$\beta$	0,82	0,93	0,99
$\alpha\beta$	0,57	0,90	0,80

Also nur bei Instrument Nr. 1 wird die Spannungsempfindlichkeit durch den Faktor  $\alpha\beta$  erheblich verringert und zwar in erster Linie durch die unnötig große Dämpfung im offenen Zustand ( $k_0 = 7$  etwa). Aber auch das Verhältnis  $w_k/w$  ist hier größer als bei den anderen Instrumenten und zwar hauptsächlich infolge der Zuleitungen, da bei diesem Galvanometer der Spulenwiderstand selbst nur etwa 4 Ohm beträgt. Obwohl der Widerstand der Zuleitungen bei den beiden anderen Galvanometern noch wesentlich größer ist, trägt er doch zur Vergrößerung des Klemmenwiderstandes in diesen Fällen nur wenig bei, da der Spulenwiderstand allein bei Nr. 2 etwa 75 Ohm, bei Nr. 3 etwa 250 Ohm beträgt.

1) Unter Klemmenwiderstand ist hier nur der Widerstand der Spule plus Zuleitungen zu verstehen, nicht aber der Klemmenwiderstand unter Benutzung der häufig beigegebenen, eigentlich überflüssigen Ballastwiderstände.

Der Widerstand der Zuleitungen nimmt in dem Maße zu, als die Direktionskraft durch Querschnittsverringering oder Verlängerung der Zuleitungen verkleinert wird und hängt außerdem von der Leitfähigkeit des Materiales ab. Der Spulenwiderstand andererseits wird bedingt durch die Leitfähigkeit des Materiales, den Querschnitt des zur Spule benutzten Drahtes und durch die Windungsfläche  $f$ , bez. die Windungszahl. Diese Fläche kann aber, ohne daß dadurch die Empfindlichkeit geändert wird, um so kleiner sein, je größer die Feldstärke  $H$  gemacht wird, da die Empfindlichkeit nur von dem Produkt  $q = Hf$  abhängt (Gleichung (1)). Durch eine Vergrößerung der Feldstärke würde man also den Spulenwiderstand (und dadurch auch den Klemmenwiderstand) herabdrücken und die Empfindlichkeit etwas erhöhen können; aber wie die Beispiele zeigen, kommt der dadurch bedingte Gewinn meist kaum in Betracht.

Von Vorteil würde eine sehr große Feldstärke (wie man sie etwa durch Elektromagnete erhalten kann) nur dann sein, wenn es darauf ankäme, eine möglichst kleine Schwingungsdauer zu erzielen, da ja auch das Trägheitsmoment von der Windungsfläche mit abhängt. Selbstverständlich würde man dann der Spule eine langgestreckte Form geben, um bei gegebener Windungsfläche ein möglichst kleines Trägheitsmoment zu erzielen, wie es von Ayrton und Mather prinzipiell für Drehspulengalvanometer vorgeschlagen wurde. Doch ist zu bedenken, daß bei einer Verkleinerung der Schwingungsdauer auch stets die Empfindlichkeit verringert wird (Gleichung (11)).

d) *Formeln zur Berechnung der Galvanometerkonstante.* —

Um aus den als gegeben angenommenen Größen, dem Widerstand  $W$  des Gesamtschließungskreises im aperiodischen Grenzfall, der Schwingungsdauer  $\mathcal{T}$  und der Stromempfindlichkeit  $S$

1) Diese Größen können entweder direkt beobachtet werden, oder man benutzt zu ihrer Berechnung die Formeln

$$\mathcal{T} = \frac{T_0}{\sqrt{\pi^2 + A_0^2}}, \quad W = w + w_k = w' \frac{\frac{A}{T} - \frac{A_0}{T_0}}{\frac{\sqrt{\pi^2 + A_0^2}}{T_0} - \frac{A_0}{T_0}},$$

wo  $A$  und  $T$  die Schwingungsdauer und das logarithmische Dekrement für einen Gesamt Widerstand  $w' (> W)$  bedeuten,  $T_0$  und  $A_0$  die ent-

bez. der Spannungsempfindlichkeit  $P$  die für die Konstruktion des Galvanometers wesentlichen Größen  $D$ ,  $K$ ,  $q$  und  $p_0$  zu berechnen, dienen die folgenden Formeln, die sich aus dem früheren ohne weiteres ergeben:

	aus $S$	aus $P$
$D =$	$\frac{2 \mathfrak{I} W}{S^2} \alpha^2$	$= \frac{2 \mathfrak{I}}{W P^2} \alpha^2,$
$K = \mathfrak{I}^2 D$	$= \frac{2 \mathfrak{I}^3 W}{S^2} \alpha^2$	$= \frac{2 \mathfrak{I}^3}{W P^2} \alpha^2,$
$q = S D$	$= \frac{2 \mathfrak{I} W}{S} \alpha^2$	$= \frac{2 \mathfrak{I}}{P} \alpha^2,$
$p_0 = 2 \mathfrak{I} D A_0 / \sqrt{\pi^2 + A_0^2} = \frac{4 \mathfrak{I}^3 W}{S^2} \alpha^2 (1 - \alpha^2) = \frac{4 \mathfrak{I}^3}{W P^2} \alpha^2 (1 - \alpha^2)^2.$		

Aus diesen Beziehungen kann man leicht ableiten, in welcher Weise die Größen  $D$ ,  $K$ ,  $q$ ,  $p_0$  geändert werden müssen, wenn die Größen  $\mathfrak{I}$  und  $W$  in einem bestimmten Verhältnis geändert werden. Es sind dabei die drei Fälle zu unterscheiden:  $D = \text{Konst.}$ ,  $K = \text{Konst.}$  und  $q = \text{Konst.}$

Wird dann  $\mathfrak{I}$  und  $W$  in der Weise geändert, daß  $\mathfrak{I}' = n \mathfrak{I}$ ,  $W' = m W$  wird, so erhält man

1. für  $D = \text{Konst.}$

$$P' = \sqrt{\frac{n}{m}} P, \quad K' = n K, \quad q' = \sqrt{n m} q, \quad p'_0 = n p_0,$$

2. für  $K = \text{Konst.}$

$$P' = \sqrt{\frac{n^3}{m}} P, \quad D' = \frac{D}{n^2}, \quad q' = \sqrt{\frac{m}{n}} q, \quad p'_0 = \frac{1}{n} p_0,$$

3. für  $q = \text{Konst.}$

$$P' = n P, \quad D' = \frac{1}{n m} D, \quad K' = \frac{n}{m} K, \quad p'_0 = \frac{1}{m} p_0.$$

Die Spannungsempfindlichkeit wird dabei gleichzeitig, wie angegeben, von  $P$  zu  $P'$  geändert.

Diese Gleichungen sind von Wert, wenn es sich darum handelt, ein gegebenes Drehspulengalvanometer umzukon-

sprechenden Größen für den offenen Stromkreis. Bedingung hierbei ist, daß die Dämpfung im offenen Zustand des Galvanometers nicht bereits zu groß ist.

1) Da  $A / \sqrt{\pi^2 + A^2} = 1 - \alpha^2$  ist.

struieren auf andere Schwingungsdauer und anderen Grenzwiderstand. Über die Beziehungen, welche zwischen  $K$ ,  $q$  etc. bestehen, sagen die Gleichungen nichts aus; sie müssen durch die Konstruktion auf irgend eine Weise erfüllt werden, wozu sich in manchen Fällen verschiedene Möglichkeiten bieten.

Wenn beispielsweise ein vorhandenes Drehspulengalvanometer mit relativ kurzer Schwingungsdauer, wie sie für Widerstandsmessungen etc. gebraucht werden, mit derselben Aufhängung in ein ballistisches Galvanometer von erheblich größerer Schwingungsdauer unter Beibehaltung desselben Grenzwiderstandes verwandelt werden soll, so hätte man nach (1), da  $\mathcal{T}' = n \mathcal{T}$  werden soll,  $K' = n K$  und  $q' = \sqrt{n} q$  zu machen, was z. B. durch Anhängung von Gewichten an das schwingende System und Verstärkung des magnetischen Feldes um  $\sqrt{n}$  bewirkt werden könnte. Es soll hier aber nicht weiter auf diese Konstruktionsmöglichkeiten eingegangen werden.

Für die früher angeführten drei Instrumente berechnen sich aus den Gleichungen p. 76 folgende abgerundete Werte:

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
$W$	60	700	10 000 Ohm
$\mathcal{T}$	1,1	1,9	2,2 Sek.
$\varepsilon^1)$	$10^{-8}$	$8 \times 10^{-10}$	$3 \times 10^{-10}$ Amp./Skt.
$\alpha$	0,69	0,97	0,81
$\tau$	3,5	6,0	7,0 Sek.
$w$	40	600	9700 Ohm
$D$	2,3	0,6	$0,9 \text{ g cm}^2 \text{ t}^{-2}$
$K$	2,7	2,1	$4,5 \text{ g cm}^2$
$q$	$3,8 \times 10^5$	$12 \times 10^5$	$52 \times 10^5 \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{1/2} \text{ t}^{-1}$
$p_0$	2,6	0,13	$1,4 \text{ g cm}^2 \text{ t}^{-1}$

Die größte Empfindlichkeit läßt sich also mit Nr. 2 erzielen, das die kleinste Direktionskraft besitzt, doch steht ihm Nr. 3 nur unwesentlich nach, während Nr. 1, auf dieselben Werte von  $\mathcal{T}$  und  $W$  umgerechnet, nur etwa die Hälfte der Empfind-

1)  $\varepsilon$  ist die Stromstärke in Ampere, welche bei einem Skalenabstand von 3 m einen Ausschlag von 1 mm hervorruft, somit ist  $S = \frac{1}{600} \text{ g}$ .



lichkeit zu erreichen gestattet. Da der Spulenrahmen bei diesen Instrumenten allein etwa ein Trägheitsmoment von  $2 \text{ g cm}^2$  hat, so kann man bei Nr. 2 für  $\tau$  auch bei geringster Bewickelung des Rahmens keinen kleineren Wert als etwa 1,7 Sek. ( $\tau = 5 \text{ Sek.}$ ) erzielen.

Bei den nach den Angaben von Ayrton und Mather konstruierten englischen Drehspulengalvanometern ist kein Rahmen vorhanden, so daß hier kleinere Schwingungsdauern erreicht werden können, was für manche Zwecke erwünscht sein kann. Bei einem untersuchten Instrumente dieser Art war indes die Direktionskraft nur unwesentlich geringer, als bei Nr. 2, so daß die auf gleiche Schwingungsdauer und gleichen Widerstand berechnete maximale Empfindlichkeit diejenige der hier besprochenen Instrumente kaum übertrifft.

Für die Empfindlichkeit eines Instrumentes ist aber nicht die Größe des Winkelausschlages, der einer bestimmten Stromstärke entspricht, allein maßgebend, obwohl diese Zahl gewöhnlich als Maß der Empfindlichkeit genommen wird, sondern vor allem der kleinste Ausschlag, der noch mit Sicherheit festgestellt werden kann. Diese Größe hängt außer von den hier besprochenen elektrischen Eigenschaften noch von anderen Faktoren ab, vor allem von der Unveränderlichkeit und Ruhe des Nullpunktes, von der erschütterungsfreien Aufhängung des Systems; auch die elastische Nachwirkung der Aufhängung ist von Einfluß auf die Sicherheit der Ablesung. Dies alles zusammen macht erst das aus, was man als Empfindlichkeit im weiteren Sinne anzusehen hat. Wenn die Ruhelage des Instrumentes gut ist, kann man die „Ablesungsempfindlichkeit“ durch optische Mittel steigern; bei unruhiger Ruhelage nützen diese Mittel nichts, da die Schwankungen in demselben Maße vergrößert werden, als die Ausschläge. Diese Güte des Nullpunktes läßt sich aber schwer in Zahlen fassen, und man definiert daher z. B. allgemein die Empfindlichkeit durch den Winkelausschlag, würde sie aber vielleicht richtiger durch die kleinste, noch mit Sicherheit ablesbare Größe der Stromstärke bez. Spannung definieren können. Falls man noch andere Apparate als solche mit Winkelausschlägen zum Vergleich heranziehen will, wird man sogar genötigt sein, zu einem derartigen Vergleichsmaß zu greifen.

e) *Anwendung der Drehspulengalvanometer.* — Da der aperiodische Grenzfall so wesentliche Vorteile mit sich bringt, ist es vorteilhaft, die Galvanometer auch dann in diesem Zustand zu benutzen, wenn sie mit verringerter Empfindlichkeit gebraucht werden sollen. Dies läßt sich, wie schon öfterer gezeigt worden ist, am einfachsten durch einen Nebenschluß erreichen<sup>1)</sup>, der zum Galvanometer bez. zu dem mit geeignetem Ballastwiderstand versehenen Galvanometer so gelegt wird, daß dieses aperiodisch schwingt. —

Bei den *Messungen mit dem Kompensationsapparat* wird das Galvanometer mit sehr verschiedenen äußeren Widerständen benutzt, die bei Kompensationsapparaten mit hohem Widerstand zwischen wenigen Ohm und 10000 bis 15000 Ohm liegen. Deshalb erscheint im allgemeinen ein Galvanometer mit mittlerem Widerstand am günstigsten. Aus der folgenden Tabelle geht hervor, wie sich die Spannungsempfindlichkeit bei den drei als Beispiel erwähnten Typen von Galvanometern gestaltet je nach dem Widerstand  $w$  des Kompensationskreises. Für Widerstände, die oberhalb des Grenzwiderstandes liegen, ist dabei das Galvanometer nicht mehr aperiodisch gedämpft, für Widerstände unterhalb des Grenzwiderstandes muß die für diesen geltende Spannungsempfindlichkeit eingeführt werden, da dann ein entsprechender Ballastwiderstand eingeschaltet werden muß, um das „Kriechen“ des Galvanometers zu vermeiden.

Grenzwiderstand $W =$	Nr. 1 60	Nr. 2 700	Nr. 3 10 000 Ohm
$w = 10$ Ohm	$6 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-7}$	$30 \times 10^{-7}$
$= 100$	10 „	5,6 „	30 „
$= 1000$	100 „	8,0 „	30 „
$= 10 000$	1000 „	80 „	30 „

Um die Bedeutung dieser Zahlen für einige vorkommende Fälle zu erläutern, sei zunächst daran erinnert, daß der Kompen-

1) Über derartige Nebenschlußkästen vgl. W. E. Ayrton und W. T. Mather, *The Electrician* 32. p. 627. 1894; H. Seck, *Elektrotechn. Zeitschr.* 17. p. 587. 1896; W. Volkmann, *Ann. d. Phys.* 10. p. 217. 1903.

sationsapparat meist zu absoluten Messungen von Spannungen in der Weise gebraucht wird, daß seine Stromstärke mit einem Normalelement auf einen runden Betrag einreguliert wird. Da die Elemente zurzeit höchstens auf  $\frac{1}{10000}$  ihrer Spannung bekannt sind, so braucht auch die Empfindlichkeit des Galvanometers nicht größer zu sein, als dieser Genauigkeit entspricht. Deshalb reicht das Galvanometer Nr. 1 selbst bei Kompensation mit 10 000 Ohm aus<sup>1)</sup>, denn bei der guten Ruhelage der Instrumente kann im allgemeinen noch  $\frac{1}{10}$  Skt. als sicher betrachtet werden. Thermoelemente andererseits erfordern meist geringen Widerstand im Kompensationsapparat, so daß auch hier ein Galvanometer mit geringem Widerstand (Nr. 1) angezeigt erscheint. Man kann dann noch Bruchteile von  $\frac{1}{1000}^{\circ}$  messen. Ähnlich verhält es sich bei Messungen mit dem Platinthermometer.

Bei den für manche Zwecke neuerdings konstruierten Kompensationsapparaten mit kleinem Widerstand ist ein Galvanometer mit ebenfalls kleinem Widerstand in allen Fällen vorteilhaft.

Für den Gebrauch bei Kompensationsapparaten eignen sich somit Drehspulengalvanometer mit kleinem Widerstand (Nr. 1) im allgemeinen am besten.

*Widerstandsmessung in der Brückenordnung.* — Auch hierbei ist im allgemeinen die Verwendung von Galvanometern mit relativ niedrigem Grenzwiderstand angezeigt, außer wenn es sich um die Messung sehr hoher Widerstände handelt.

An anderer Stelle<sup>2)</sup> habe ich die Formeln für die Empfindlichkeit der Widerstandsmethoden und für den günstigsten Widerstand der Galvanometer aufgestellt. Bei dem Drehspulengalvanometer handelt es sich hierbei nur um die Thomsonsche bez. Westonsche Methode. Für den Grenzwiderstand der Drehspulengalvanometer gelten danach dieselben Gleichungen, wie für den günstigsten Spulenwiderstand der Nadelgalvanometer; hieraus ergibt sich schon, daß in den meisten Fällen Galvanometer mit kleinem Grenzwiderstand am

1) Das Galvanometer befindet sich dann natürlich nicht mehr im aperiodischen Grenzfall.

2) Zeitschr. f. Instrumentenk. 26. p. 69 ff. 1906.

günstigsten sind. Die Galvanometer mit sehr großem Widerstand (Nr. 3), die eine sehr große Stromempfindlichkeit besitzen und deshalb in Katalogen oft als empfindliche Galvanometer im Gegensatz zu denen mit kleinem Grenzwiderstand bezeichnet werden, sind fast nur bei Isolationsmessungen und ähnlichem mit Vorteil zu verwenden.

f) *Ballistisches Galvanometer.* — Entsprechend der Spannungsempfindlichkeit beim dauernden Ausschlag handelt es sich hier um Ermittlung des Zeitintegrals  $E$  der elektromotorischen Kraft, die den Stromstoß hervorruft.

Die Anfangsgeschwindigkeit  $V$ , welche den Ausschlag  $\Phi = 1$  (entsprechend  $57,3^\circ$ ) hervorruft, ist nach Gl. (7) auf  $\mathfrak{T}$  als Einheit bezogen, gleich  $e$  (Basis der natürlichen Logarithmen), also, auf die Sekunde bezogen, gleich  $e/\mathfrak{T}$ . (Für  $\mathfrak{T} = 5$  Sek. entspricht dies einer Anfangsgeschwindigkeit von 0,5436 oder  $31^\circ$  in der Sekunde.) Um daraus das Zeitintegral  $E$  der elektromotorischen Kraft zu finden, hat man zu beachten, daß die Anfangsgeschwindigkeit  $e/\mathfrak{T}$  auch gleich  $(E/W) \cdot q/K$  ist; dies ist aber, wie man leicht sieht, gleich  $SE/W\mathfrak{T}^2$  (Gl. (1) u. (4)), oder gleich  $EP/\mathfrak{T}^2$ . Somit ist das Zeitintegral

$$E = \frac{e\mathfrak{T}}{P} = \frac{e}{\pi} \frac{\tau}{P}$$

oder

$$E = 0,8652 \tau/P$$

und zwar in Volt  $\times$  Sekunden ausgedrückt, wenn  $P$  in Volt und  $\tau$  in Sekunden angegeben ist.

g) *Vergleichung der Empfindlichkeiten des Drehspulen- und Nadelgalvanometers.* — Die Spannungsempfindlichkeit  $P$  (d. h. der in Bruchteilen des Radius ausgedrückte Ausschlag, den eine in den Galvanometerkreis eingeschaltete, in C.G.S. gemessene elektromotorische Kraft hervorruft (vgl. p. 66) war für das

$$\text{Drehspulengalvanometer (Gl. (11)) } P = \sqrt{\frac{2\mathfrak{T}}{Dw}} \text{ oder } = \sqrt{\frac{2\mathfrak{T}^3}{Kw}}$$

und für das

$$\text{Nadelgalvanometer (Gl. (3)) } P = N \frac{\tau^2}{2\sqrt{w}},$$

worin in beiden Fällen  $w$  den Widerstand des äußeren

Schließungskreises bedeutet. (Beim Drehspulengalvanometer unter der Annahme  $\alpha = 1$  und  $\beta = 1$ , bez.  $w_k = 0$  und  $p_0 = 0$  vgl. p. 70 und 72).

Die Empfindlichkeit des Drehspulengalvanometers wächst mit  $\sqrt{1/D}$ . Der kleinste Wert, der für  $D$  bei den käuflichen Galvanometern beobachtet wurde, ist etwa  $D = 0,5 \text{ g cm}^2 \text{ t}^{-2}$ , so daß also, da  $\mathfrak{T} = \tau/\pi$  ist, in diesem Fall, der die größte zurzeit erreichbare Spannungsempfindlichkeit der Drehspulengalvanometer darstellt, erhalten wird

$$P = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\tau}{w}} = 1,128 \sqrt{\frac{\tau}{w}}.$$

Dies bedeutet, daß bei der angenommenen Direktionskraft  $D = 0,5$  für  $w = 1 \text{ C.G.S.}$  ( $= 10^{-9} \text{ Ohm}$ ) und  $\tau = 1 \text{ Sek.}$  (vorausgesetzt, daß sich ein solches Instrument herstellen ließe) die elektromotorische Kraft  $1 \text{ C.G.S.}$  ( $= 10^{-8} \text{ Volt}$ ) einen Ausschlag des Galvanometers von  $1,128$  (oder von ca.  $65^\circ$ ) hervorrufen würde.

Bei den Nadelgalvanometern wird die Spannungsempfindlichkeit gewöhnlich (analog der Stromempfindlichkeit) definiert als derjenige Ausschlag in Skalenteilen, welcher durch die Spannung von  $1 \text{ Mikrovolt}$  erzeugt wird, wenn der Abstand der Skala vom Spiegel des Instrumentes  $2000 \text{ Skt.}$  beträgt.

Wird der Widerstand in Ohm ausgedrückt, so ist die auf einen äußeren Widerstand von  $1 \text{ Ohm}$  bezogene Spannungsempfindlichkeit, wenn diese mit  $\mathfrak{P}$  bezeichnet wird:

$$\mathfrak{P} = 14,27 \sqrt{\tau} \text{ für das Drehspulengalvanometer.}$$

Von Nadelgalvanometern kommen zurzeit wegen der Störungen durch elektrische Starkströme eigentlich nur die magnetisch geschützten Galvanometer in Betracht. Besonders kann man hier davon absehen, Galvanometer mit ganz exzeptioneller Empfindlichkeit, die vielleicht nur in einzelnen Exemplaren existieren, zum Vergleich heranzuziehen, da sie nur unter ganz besonders günstigen Umständen zu gebrauchen sind. Schon bei den käuflichen Instrumenten sind die leichtesten Systeme häufig mit einer so großen Unruhe des Nullpunktes behaftet, daß sie meist nicht benutzt werden können, auch selbst wenn das Galvanometer auf einer Aufhängung steht.

Das bekannte Kugelpanzergalvanometer von du Bois und Rubens hat nach deren Angaben<sup>1)</sup> eine *normale* Stromempfindlichkeit (für  $w = 1$  Ohm und  $\tau = 5$  Sek.) von  $\mathfrak{S} = 80$  für das schwerere System (für das leichte System 10 mal so groß). Daraus ergibt sich nach Gleichung (2) eine Spannungsempfindlichkeit von

$$\mathfrak{P} = 1,6 \tau^2 \text{ für das Nadelgalvanometer.}$$

Bei dem Nadelgalvanometer ist die Empfindlichkeit proportional dem Quadrat der Schwingungsdauer, beim Drehspulengalvanometer dagegen, wenn  $D$  konstant genommen wird, proportional mit der Wurzel aus der Schwingungsdauer. Die Vergleichung der beiden Sorten von Galvanometern fällt demnach, je nach der Schwingungsdauer, für welche sie angestellt wird, ganz verschieden aus. Ist z. B. bei einer Schwingungsdauer von 10 Sek. (ganze Periode) ein bestimmtes Nadelgalvanometer 10 mal so empfindlich, als ein damit verglichesenes Drehspulengalvanometer, so sind die Empfindlichkeiten beider — auf etwa 2 Sek. Schwingungsdauer berechnet — schon gleich. Deshalb ist es auch günstig, für Galvanometer mit kleiner Schwingungsdauer Galvanometer nach dem Drehspulensystem zu wählen (z. B. Oszillographen).

Vergleicht man nun die Nadel- und Drehspulengalvanometer nach den obigen Formeln z. B. für  $\tau = 5$  Sek., so erhält man bei den betrachteten Galvanometertypen:

$$\begin{array}{ll} \text{für das Drehspulengalvanometer} & \mathfrak{P} = 32 \\ \text{und „ „ Nadelgalvanometer} & \mathfrak{P} = 40. \end{array}$$

Die beiden Empfindlichkeiten sind also schon nahe gleich bei günstigster Konstruktion des Drehspulengalvanometers, während dies für  $\tau = 1$  Sek. dem Nadelgalvanometer mit schwererem System schon erheblich überlegen wäre (Empfindlichkeit etwa 9 mal so groß).

Man kann also jedenfalls nicht allgemein sagen, daß das Nadelgalvanometer wesentlich empfindlicher sei, als das Drehspulengalvanometer; für größere Schwingungsdauern von einigen

1) H. du Bois u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 2. p. 84. 1900; Zeitschr. f. Instrumentenk. 20. p. 77. 1900.

Sekunden, wie sie gewöhnlich benutzt werden, ist das Nadelgalvanometer allerdings zurzeit überlegen. Doch ist man auch bei dem Drehspulengalvanometer wohl noch nicht an der Grenze der Leistungsfähigkeit angelangt, wenn man auch anerkennen muß, daß die zurzeit erhältlichen Instrumente zum Teil recht günstig konstruiert sind und daß für die Beurteilung der Empfindlichkeit noch die Güte der Nullage in Betracht gezogen werden muß, die bei den Drehspulengalvanometern bekanntlich im allgemeinen eine sehr gute ist.

Daß man in der Tat mit dem jetzt vorhandenen Drehspulengalvanometer sehr genaue Messungen anstellen kann, ist z. B. durch die Vergleichung kleiner Widerstände mittels der Thomsonschen Brücke unter Benutzung eines Drehspulengalvanometers von 20 Ohm Klemmenwiderstand nachgewiesen worden, worüber früher berichtet worden ist.<sup>1)</sup> Die Empfindlichkeit des Galvanometers reichte aus, um bei relativ kleiner Belastung der Widerstände eine Meßgenauigkeit von einigen Millionteln zu erzielen. Bei der Messung sehr kleiner Widerstände würde eine geringe Steigerung der Empfindlichkeit noch erwünscht sein.

Für Differentialmethoden ist das Drehspulengalvanometer zurzeit noch nicht anwendbar; nur unempfindliche Instrumente werden als Differentialgalvanometer (mit vier Zuleitungen) konstruiert.

#### Zusammenstellung.

1. Die hauptsächlichsten Gleichungen und Bezeichnungen mögen nochmals kurz zusammengestellt sein. Es war die

$$\text{Stromempfindlichkeit } S = \sqrt{\frac{2 \mathfrak{I} w}{D}} \cdot \frac{\alpha}{\beta} \text{ bez. } = \sqrt{\frac{2 \mathfrak{I}^3 w}{K}} \cdot \frac{\alpha}{\beta},$$

$$\text{Spannungsempfindlichkeit } P = \sqrt{\frac{2 \mathfrak{I}}{w D}} \cdot \alpha \beta \text{ bez. } = \sqrt{\frac{2 \mathfrak{I}^3}{w K}} \cdot \alpha \beta,$$

wo

$$\alpha = \sqrt{1 - \sqrt{\frac{A_0^2}{\pi^2 + A_0^2}}} \quad (\text{Tabelle für } \alpha \text{ und } \beta \text{ p. 73})$$

1) W. Jaeger, St. Lindeck u. H. Diesselhorst, Zeitschr. f. Instrumentenk. 23. p. 33 u. 65. 1903.



und

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{w_k}{w}}}.$$

Bei konstantem  $D$  ist also

$$S \text{ prop. } \sqrt{\tau w} \quad \text{und} \quad P \text{ prop. } \sqrt{\frac{\tau}{w}},$$

während beim Nadelgalvanometer gilt

$$S \text{ prop. } \sqrt{w} \tau^2 \quad \text{und} \quad P \text{ prop. } \tau^2 / \sqrt{w}.$$

In diesen Gleichungen ist

 $S$  = Ausschlag (absolut) durch Stromstärke von 1 C.G.S. $P$  = „ „ „ Spannung „ 1 C.G.S. $D$  = Direktionskraft, $K$  = Trägheitsmoment der Spule, $\Lambda_0$  = logarithm. Dekrement im offenen Stromkreis, $\mathfrak{T} = \tau/\pi$  und  $\tau$  = halbe Schwingungsdauer des ungedämpften Systems, $w$  = Widerstand des äußeren Schließungskreises, $w_k$  = Klemmenwiderstand des Galvanometers.

2. Die *größte Spannungsempfindlichkeit* (für  $D = 0,5$ ) war, wenn  $\mathfrak{P}$  den Ausschlag in Skalenteilen für 1 Mikrovolt bedeutet bei einem Skalenabstand von 2000 Skt., für das

$$\text{Drehspulengalvanometer} \quad \mathfrak{P} = 14,3 \sqrt{\tau},$$

$$(\text{beim Nadelgalvanometer} \quad \mathfrak{P} = 1,6 \tau^2).$$

3. Die *ballistische Empfindlichkeit* (Zeitintegral  $E$  der elektromotorischen Kraft in Volt  $\times$  Sekunden)

$$E = \frac{e \mathfrak{T}}{P} = 0,865 \frac{\tau}{P},$$

wenn  $P$  auf Volt bezogen und  $\tau$  in Sekunden gemessen wird.

4. Die *allgemeine Bewegungsgleichung* des aperiodischen Grenzzustandes war

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \vartheta^2} + 2 \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} + \varphi = f(\vartheta),$$

wo  $\vartheta = t/\mathfrak{T} = \pi t/\tau$  und  $\varphi$  der Ausschlagswinkel ist.

Dies ergibt:

$$\text{für } f(\vartheta) = 0, \quad q = (A + B \vartheta) e^{-\vartheta},$$

$$,, \quad f(\vartheta) = V \vartheta, \quad q = V \{ \vartheta - 2 + (\vartheta + 2) e^{-\vartheta} \}.$$

5. Die in Katalogen häufige Angabe der Stromempfindlichkeit und des Klemmenwiderstandes eines Drehspulengalvanometers genügt nicht zur Charakterisierung desselben und kann leicht irreführen, da mit einer großen Stromempfindlichkeit häufig ein großer Wert für den äußeren Widerstand  $w$  verbunden ist, so daß das Galvanometer dann für viele Zwecke unbrauchbar wird. Die Angabe von  $w$  sowie von  $\tau$  (bez.  $\mathfrak{L}$ ) ist deshalb wünschenswert.

(Eingegangen 9. Juli 1906.)

#### 4. *Bolometrische Untersuchungen über die Energie der X-Strahlen; von Ernst Angerer.*

(Auszug aus der Münchener Inaugural-Dissertation.)

(Hierzu Taf. III—V.)

Bei Beginn dieser Untersuchungen waren folgende Arbeiten über die Energie der X-Strahlen bereits veröffentlicht:

1. Die Arbeit von Dorn<sup>1)</sup>, der zur Messung der Absorptionswärme eine Art Luftthermometer mit zwei durch eine Töplersche Libelle verbundenen Gefäßen benützte. Dorn berechnet die Energie der Gesamtstrahlung (die sich von der Antikathode aus auf einer Halbkugel ausbreitet) bei jeder Entladung des Induktors zu 0,18 mg-cal bez. (bei einer zweiten Röhre) 0,30 mg-cal.

2. Messungen von Schöps<sup>2)</sup>, die mit Platinbolometern von 4,2 cm<sup>2</sup> Oberfläche ausgeführt wurden und für die Gesamtstrahlung bei einer Entladung 0,195 mg-cal ergaben.

3. Untersuchungen von Rutherford, Macdonald und McClung<sup>3)</sup>, die gleichfalls mit einem Platinbolometer arbeiteten, das 90 cm<sup>2</sup> Oberfläche hatte. Es fand ein Wehneltunterbrecher und ein großer Induktor Verwendung. Resultat: Die Energie bei einer Gesamtstrahlung: 0,193 mg-cal.

4. Ein Versuch von Leininger<sup>4)</sup>, der im Würzburger Physikalischen Institut vorgenommen wurde und resultatlos blieb; es ließ sich mit einem Platinbolometer keine Warmwirkung nachweisen.

Fast ebenso auffällig, wie das negative Resultat dieser

1) E. Dorn, Wied. Ann. 63. p. 160. 1897.

2) K. Schöps, Zeitschr. f. Naturw. 72. p. 145—196. 1899; Dissertation Halle 1899.

3) E. Rutherford, Macdonald und McClung, Philosophical Transactions 196. A. 1901; Proc. Roy. Soc. 67. p. 245—250. 1900; Physik. Zeitschr. 2. p. 53—55. 1900.

4) F. Leininger, Physik. Zeitschr. 2. p. 691. 1901.

letzten Arbeit, ist die Übereinstimmung der vorhergehenden, die doch zum Teil mit ganz verschiedenen Instrumenten gemacht wurden. Ich habe deshalb die bei der Absorption der X-Strahlen entstehende Wärme neuerdings mit einem Platinbolometer gemessen. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Rat Röntgen, für die Anregung zu dieser Arbeit, für das große Interesse, das er meinen Untersuchungen entgegenbrachte, sowie für seine vielseitigen Ratschläge und Unterstützungen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Nach der Vollendung meiner Arbeit erschienen die Untersuchungen von Wien<sup>1)</sup>, der zur Messung der Absorptionswärme ein Platinbolometer von 225 cm<sup>2</sup> Oberfläche, sowie außerdem eine Thermosäule verwendet. Er bestimmt die Gesamtstrahlung bei jeder Entladung zu 0,05 mg-cal.

Endlich wurden Untersuchungen von Bumstead<sup>2)</sup> veröffentlicht, der von der Annahme ausgeht, es könne die bei der Absorption der X-Strahlen frei werdende Wärmemenge zum Teil von dem Zerfall der Atome des absorbierenden Körpers herrühren.

Um diese Hypothese zu prüfen, vergleicht er mittels eines Radiometers die Erwärmung von zwei Metallen, deren Dicken so gewählt sind, daß beide die X-Strahlen gleich stark absorbieren (Zink 0,82 mm, Blei 0,80 mm). Bumstead findet, daß das Blei unter diesen Umständen etwa doppelt so stark erwärmt wird, als das Zink. Die Gleichheit der Absorption wird mit Hilfe der ionisierenden Wirkung der durch die Bleche dringenden X-Strahlen bestimmt.

Diese Methode der Absorptionsmessung dürfte nicht frei von einiger Willkür sein. Photographiert man z. B. zwei Bleche der angegebenen Art mit X-Strahlen, so erscheint das Zinkblech deutlich durchlässiger. Versuche mit schwachen und sehr intensiven, sehr harten und mittelharten X-Strahlen ergaben das gleiche Resultat. Erst als die Dicke des Zinkbleches auf 1,25 mm erhöht wurde, gab die photographische Platte Gleichheit der durchdringenden Strahlen an.

1) W. Wien, Ann. d. Physik 18. p. 991. 1905.

2) H. A. Bumstead, Phil. Mag. 11. p. 292. 1906.

### I. Aufstellung und Vorversuche.

Die Vorversuche ergaben, daß folgende Prinzipien maßgebend für die Aufstellung der Instrumente sind:

1. das Galvanometer muß möglichst weit von dem Induktorium entfernt werden, damit dessen magnetische Wirkungen unmerklich werden.

2. Sämtliche hin- und hergehenden Leitungen des Bolometerkreises müssen dicht beieinanderliegen, weil sonst von dem Eisenkern des Induktors elektrodynamische Störungen erregt werden.

3. Sämtliche Leitungen müssen auf das sorgfältigste gegen die elektrostatischen Wirkungen der Röhre und ihrer Zuleitungen geschützt werden.

4. Die Kupferleitungen sollen einigermaßen, alle Verbindungsstellen dagegen sorgfältig isotherm gehalten werden, um die bedeutenden Wirkungen der Thermoströme abzuschwächen.

5. Die Bolometer sind so gut als möglich symmetrisch zu montieren und vor einseitiger Erwärmung zu schützen, welche eine stundenlang andauernde Wanderung des Galvanometer-Skalenbildes hervorruft.

#### 1. Beschreibung der Apparate.

Die *Bolometer* bestanden genau wie bei Rutherford und Leininger aus Platinband von 0,03 mm Dicke, 5 mm Breite und etwa 2,5 m Länge. Dieses Band wurde von einem Rähmchen aus Glimmer getragen, dessen äußere Dimensionen  $100.96 \text{ mm}^2$  waren. In der Mitte des Rahmens, senkrecht zu der Windungsrichtung, wurde ein dünnwandiges Kapillarröhrchen aus Glas durchgezogen, das die hinlaufenden Windungen von den zurücklaufenden trennte. Die fertig gewickelten Rahmen konnten in Falze gesteckt werden, die in zwei auf einer Hartgummiplatte ( $110.160.10 \text{ mm}$ ) stehende Hartgummi-schienen gefräßt waren. Jedes Bolometer bot den Strahlen eine Fläche von  $84,4 \text{ cm}^2$  dar. Es wurden vier Bolometer gefertigt, welche, um eine günstige Temperaturverteilung zu erzielen, hintereinander montiert und zunächst in der Art, wie dies von Lummer und Kurlbaum angegeben ist<sup>1)</sup>, als Wheatstonesche Brücke geschaltet wurden. (Fig. 1.)

1) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Wied. Ann. **46**. p. 204. 1892.

Um die beiden hinteren Bolometer vor der Bestrahlung zu schützen, waren sie während des ersten Teiles der Arbeit durch einen flachen Bleikasten überdeckt. Die den Strahlen ausgesetzte Stirnfläche desselben bestand aus Bleiblech von 7,6 mm Stärke. Rück- und Seitenflächen waren aus 3 mm starkem Bleiblech gebildet und trugen oben und unten viele große Löcher, um eine genügende Zirkulation der Luft zu gestatten.

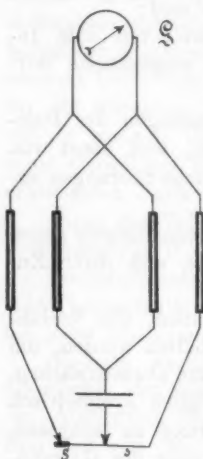


Fig. 1.

Es betrugen die Widerstände

von Bolometer A:	1,90 $\Omega$ ,
" "	B: 1,83 $\Omega$ ,
" "	C: 1,83 $\Omega$ ,
" "	D: 1,88 $\Omega$ .

Um die Bolometer so gut als möglich vor äußeren ungleichen Wärmeeinflüssen zu schützen, wurden sie von drei ineinanderstehenden Eisenblechkästen umschlossen, die gegenseitig durch Tafelwatte thermisch isoliert und einzeln zur

Erde abgeleitet waren. Zum Einlaß der X-Strahlung trugen die Kästen Fenster aus 0,03 bez. 0,2 mm starkem Aluminiumblech.

Die fünf Leitungen, die zu den Bolometern führten, bestanden aus Starkstromlitzen und trugen an ihren Enden durchlochte Kupferbleche, mit denen sie direkt auf die Verteilungsdrähte aufgeschraubt waren. Sie waren durch enge Löcher in den innersten Kasten gesteckt, welche durch Wackekitt luftdicht verschlossen wurden.

Die Bolometer waren einander so ähnlich wie möglich hergestellt worden. Trotzdem war es nötig, zur genauen Abgleichung ein Stück Schleifdraht *s*, Fig. 1, in den einen Bolometerkreis einzuschalten.

Dieser Schleifdraht bestand aus blankem Neusilber und lag auf einer schwachen eisernen T-Schiene, welche auf ihrer oberen Seite mit dünnem Hartgummi bedeckt war. Die Schiene war in einem 4 cm weiten, etwa 1 m langen Messingrohr festgeklemmt, in welchem ein Schlitten die Stromzuführung ermöglichte.

Der Neusilberdraht bildete eine Schleife, deren Enden beieinander lagen und nach Angabe von Lummer und Kurlbaum durch einen dünnen, kurzen Draht verbunden wurden. Infolge dieses Nebenschlusses konnte der Schleifkontakt um eine viel größere Strecke verschoben werden, bis an den Enden der Galvanometerleitung dieselbe Potentialdifferenz herrschte. Die feine Abgleichung wurde durch einen kurzen Quecksilberwiderstand  $S$  (Fig. 1) ermöglicht.

Die Stromlosigkeit der Brücke wurde mit einem *Kugelpanzergalvanometer* kontrolliert, das in einer arretierbaren Juliusschen Aufhängung verwendet wurde. Der Widerstand der beiden Spulen des Galvanometers betrug 6,1 und 5,8 Ohm. Bei 2,9 Ohm innerem Widerstand (Parallelschaltung) und bei einer Astasierung des leichten Magnetsystems bis zu 5 Sek. einfacher Schwingungsdauer zeigte das Instrument eine Empfindlichkeit von  $2 \cdot 10^{-10}$  Amp. pro Skalenteil Ausschlag. Der Abstand der Skala von dem Spiegel betrug 2,6 m. Um das Bild im Fernrohr genügend hell zu bekommen, war eine besondere Anordnung zur Beleuchtung der Skala nötig. — Lästig war bei der hohen Empfindlichkeit nur die geringe Konstanz des Nullpunktes, der einerseits von der herrschenden Temperatur abhängig war, andererseits sich oft wochenlang stetig nach derselben Seite verschob.

Um das Galvanometer zu schonen, waren Ballastwiderstände erforderlich, welche nacheinander ausgeschaltet werden konnten. Zwei Widerstände zu ca. 500000 und 14000 Ohm wurden aus Graphit hergestellt, zwei andere zu 450 und 35 Ohm aus Nickelindraht gespult.

Das Induktorium, das in diesem ersten Teile der Arbeit verwendet wurde, war ein älteres Instrument von Keiser und Schmidt. Mit einem Turbinenunterbrecher gab es bei 40 Volt und 4 Amp. primär etwa 20 cm Funkenlänge. Der Unterbrecher war von der Allg. E.-G. bezogen und trug der rotierenden „Turbine“ gegenüber vier Segmente. Bei normalem Betrieb erfolgten 107 Unterbrechungen in der Sekunde.

Die verwendete X-Strahlenröhre war von Siemens & Halske (Gundelach) und hatte ein regulierbares Vakuum.

Die Aufstellung der Apparate ist in Fig. 2 im Grundriß skizziert.

Induktorium *J* und Galvanometer *G* kamen in die entgegengesetzten Zimmerecken. Von den Sekundärklemmen des Induktors führte eine Leitung *H* von blankem Aluminiumdraht in 2,5 m Höhe entlang an zwei Hanfschnüren, die in Paraffin

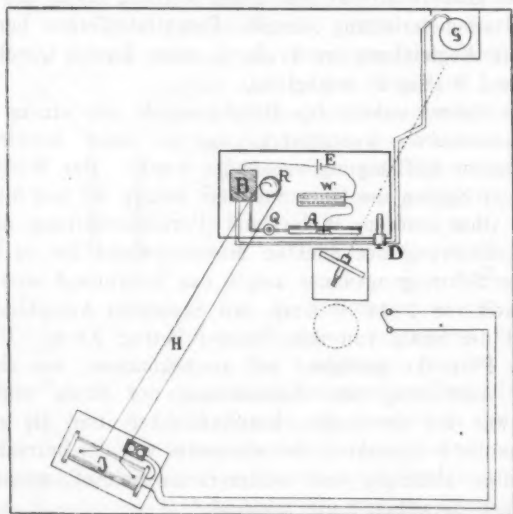


Fig. 2.

ausgekocht waren, bis zu dem Tisch, auf welchem die X-Strahlenröhre *R* ihren Platz hatte.

Dicht bei dieser, in einer Entfernung von 1—20 cm, war der Kasten mit den Bolometern *B* aufgestellt, von dem aus folgende Verbindungen gehen: durch den Quecksilberwiderstand *Q* hindurch zu dem Abgleichungsdrahte *A* und von da durch den eingeschalteten Rheostaten *W* und den Akkumulator *E* zu *B* zurück; ferner durch die Ballastwiderstände *D* zu dem Galvanometer *G*. Sämtliche Litzen wurden vor ihrer Verwendung mit geschmolzenem Paraffin getränkt, um die Isolationsfähigkeit zu verbessern, und dann durch sogenannte Bergmannrohre gezogen — Röhren aus geteertem Papier, welche mit Messingblech überzogen sind. Die kurzen Stücke, wo die Litzen aus den Rohren heraustraten, waren mit Watte um-



wickelt und mit Stanniol bedeckt. Alle Rohre waren durch die Wasserleitung zur Erde abgeleitet.

## 2. Nachweis der Wärmewirkung der X-Strahlen.

Die Versuche, welche mit dieser empfindlichen Anordnung gemacht wurden, lassen nun zweifellos eine deutliche Einwirkung der X-Strahlen auf die Bolometer erkennen, die einen Galvanometerausschlag im Sinne einer Erwärmung verursacht und der weder elektrostatische noch elektromagnetische Störungen zugrunde liegen.

Einige Stunden vor dem Versuch wurde der Prüfstrom geschlossen, dessen Stärke gewöhnlich 0,24 Amp. betrug.

Wenn die Brücke mit Hilfe des Galvanometers abgeglichen war, so blieb das Bild der Skala nicht längere Zeit bei derselben Marke stehen. Vielmehr zeigte sich, wie auch bei der hervorragenden Empfindlichkeit, vor allem wegen der Stärke des Prüfstromes zu erwarten war, ein langsames, ruhiges Wandern des Skalenbildes. Weil jedoch dieses Wandern, wie graphische Darstellungen erkennen lassen, ein sehr gleichmäßiges war, gestattete dieser Fehler doch ein genügend exaktes Arbeiten.

Die Expositionszeit war anfangs häufig 30 Sek., später stets 15 Sek. Die Höhe der Kurve konnte nach kurzem Verlauf, nach 15–30 Sek., genügend sicher extrapoliert werden.

1. *Versuch mit X-Strahlen.* Von den vielen Versuchen, welche gemacht wurden, um die gesuchte Wirkung der X-Strahlen zu studieren, möge hier nur ein einziges Diagramm diskutiert werden: Versuch 19, Taf. III. Die ersten fünf Kurvenpunkte ( $\frac{5}{4}$  Minuten) sind Ablesungen des Galvanometers vor der Bestrahlung. Unmittelbar nach der fünften Beobachtung setzt die Bestrahlung ein und dauert die folgende Viertelminute. Die Kurve biegt unter diesem Einfluß nach  $\frac{1}{2}$  bis 1 Sekunde um und verläuft steil nach unten. Als nach Ablauf der 15 Sekunden die Bestrahlung unterbrochen wird, steigt die Kurve erst schnell, dann langsamer und es stellt sich asymptotisch die frühere Temperaturverteilung wieder her. Leider ist bei diesem Versuch die Ruhe vor der Bestrahlung nicht vollkommen. Doch zeigt er im übrigen sehr deutlich das charakteristische, momentane Eintreten der Wirkung wie auch den allmählichen Verlauf der Abkühlungskurve.

2. Zwei ungewollte Wirkungen könnten gleichfalls das Galvanometer ähnlich beeinflussen: die Strahlung der heiß werdenden Antikathode und die hohe elektrische Spannung an der Röhre. Daher wurde durch sorgfältige Kontrollversuche gezeigt, daß solche Nebenerscheinungen nicht existierten:

a) *Einfluß der Wärmestrahlung*: Versuch Nr. 15, Taf. III. Ein *Bunsenbrenner* wird in 18 cm Entfernung von dem äußersten Kasten angebracht und nach der fünften Beobachtung angezündet. Während die Wirkung der *X-Strahlen* fast momentan einsetzt, dauert es hier, wie aus der Kurve ersichtlich,  $1\frac{1}{2}$  Minuten, bis der Wendepunkt eintritt. In diesem Moment wird die Flamme wieder gelöscht. Da sich aber die einzelnen *Hüllen* der Bolometer mit erwärmt haben, dauert die Wirkung noch lange nach dem Auslöschen der Flamme fort, bis endlich die Kurve ihre frühere Richtung wieder annimmt. — Über diese Kurve ist eine zweite gezeichnet, Versuch 16, (Taf. III), welche zeigt, wie ganz anders die Wirkung der *X-Strahlen* sich darstellt. — Bei beiden Versuchen war das Wärmegleichgewicht vor dem Beginn der Bestrahlung sehr unvollständig, doch günstig für diese Versuche.

b) *Einfluß der hohen Spannung an der Röhre*: Bei einem Versuche (Versuch 7, Taf. III) wird die Röhre um  $180^\circ$  gedreht, so daß die Strahlung von den Bolometern fortgerichtet ist. Es läßt die Kurve bei dem Arbeiten der Röhre keine Richtungsänderung erkennen.

Bei einem anderen Versuch (Versuch 11, Taf. III) werden die *X-Strahlen* durch Bleiblech vor den Bolometern abgeblendet. Es zeigt sich auch hier kein Ausschlag.

Die folgenden Versuche, die zu den quantitativen überleiten, können doch deren Genauigkeit nicht erreichen, da das gleichmäßige Arbeiten der Röhre in keiner Weise kontrolliert werden konnte.

3. *Versuch bei einfacher und doppelter Entfernung der Röhre von den Bolometern*. Da die Entfernung der Antikathode von den Bolometern nur angenähert gemessen werden konnte, dürfen diese Versuche keine große Präzision beanspruchen. Doch zeigte sich in befriedigender Übereinstimmung mit der Theorie bei der doppelten Entfernung der Röhre von den Bolometern der vierte Teil des Galvanometerausschlages.

4. Versuch mit vorgeschaltetem Platinblech (Versuch 17, Taf. III). Ein Platinblech von 0,1 mm Dicke, das etwa der Dicke der durchstrahlten Bolometer entspricht, wurde in den Weg der X-Strahlen gestellt, bevor diese die Bolometer trafen. Der Ausschlag betrug  $\frac{1}{11}$  des vollen Ausschlags.

### 3. Methode zur Messung der Wärmewirkung.

Um den Betrag der absorbierten Energie zu messen, wurden nun die Bolometer nach der Methode von Rubens und Paalzow<sup>1)</sup> geschaltet (Fig. 3). Es wird hier bekanntlich der Brückenweig, der von einem Heizstrom erwärmt werden

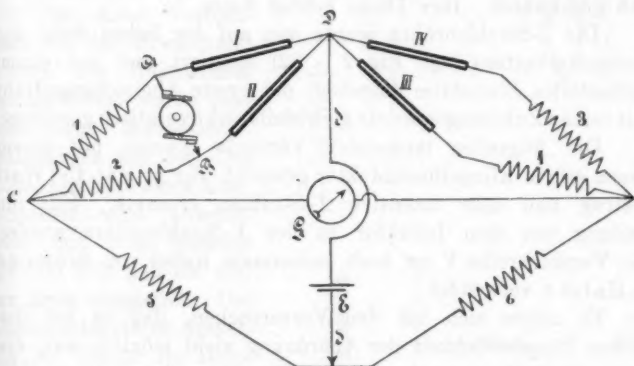


Fig. 3.

soll, als eigene Wheatstonesche Brücke ausgebildet. Es empfiehlt sich dabei, auch den symmetrisch gegenüberliegenden Brückenweig als Wheatstonesches Trapez auszugestalten.

Zur Ausführung der Doppelbrücke wurden nur die vier bereits gefertigten Bolometer verwendet. Alle übrigen Zweige bestanden aus aufgespultem, blankem Nickelindraht von 1,5 mm Dicke, ca. 8 m Länge und ca.  $1,9 \Omega$  Widerstand.

Vier Endpunkte der Bolometer waren mit einer Kupferschiene verbunden, welche dem Punkte D entspricht. Von hier aus ging auch eine Litze, welche den Diagonalzweig d bildete und zu dem Akkumulator E führte. Die anderen Enden

1) H. Rubens u. A. Paalzow, Wied. Ann. 37. p. 529. 1889.

der Bolometerstreifen waren mit Kupferdrähten von etwa 3 mm Stärke verschraubt. Diese Drähte führten, mit Gummischlauch isoliert, durch alle Hüllen hindurch vertikal nach unten in den Raum, in welchem die Nickelinspulen 1—6 sich befanden.

Die Empfindlichkeit der Bolometer war bei dieser Schaltung etwa  $\frac{1}{10}$  der früheren.

Um zwei der Bolometer vor der Bestrahlung zu schützen, wurde zwischen ihnen und den vorderen Bolometern eine Bleiplatte aufgestellt. Dieselbe war streng symmetrisch angeordnet und, um für die Wärme ein möglichst kleines Hindernis zu bilden, auf beiden Seiten rau geschlagen und dann mit Lampenruß geschwärzt. Ihre Dicke betrug 6 mm.

Die X-Strahlenröhre wurde nun auf der linken Seite des Bolometerkastens (vgl. Fig. 2 p. 92) montiert und mit einem gefensterten Bleischirm umgeben; der zweite Abgleichungsdraht mit seinen Zuleitungen wurde gleichfalls elektrostatisch geschützt.

Die folgenden messenden Versuche wurden mit einem neuen 40 cm-Klingelfussinduktor gemacht, der primär 450 Watt vertrug und sehr intensive X-Strahlen erzeugte. Für die Leitung von dem Induktor zu der X-Strahlenröhre wurden von Versuchsreihe V an hoch isolierende Kabel von Siemens & Halske verwendet.

Es zeigte sich bei den Vorversuchen, daß es bei der großen Empfindlichkeit der Anordnung nicht möglich war, die kleine Wheatstonesche Brücke (Fig. 3) genügend lange Zeit abgeglichen zu halten, wodurch während eines Versuches die Deutung des Galvanometerausschlages unsicher wurde. Deshalb mußte als Heizstrom ein *symmetrischer Wechselstrom* Verwendung finden.

Wenn wir den Versuch machen, die erwärmende Wirkung der X-Strahlen durch die eines Stromes zu messen, müssen wir uns in erster Linie vergegenwärtigen, ob man diese beiden Wirkungen miteinander vergleichen kann. Die Zeitdauer, während welcher von der Antikathode X-Strahlen ausgesandt werden, beträgt nach französischen Forschern  $\frac{1}{10000}$  bis  $\frac{1}{125000}$  Sekunde. Es folgt daher auf eine verhältnismäßig sehr kurze Zeit, in welcher Energie zugeführt wird, eine etwa 100 mal längere ohne Energiezufuhr. — Jeder dieser Impulse möge nun bei der Absorption momentan in Wärme verwandelt

werden. Es ist anzunehmen, daß die Ausstrahlung unter diesen Umständen einen viel größeren Prozentsatz der zugestrahlten Energie fortführt, als wenn die Energie kontinuierlich zugeführt würde. Daß diese Unstetigkeit schon einen Unterschied zwischen Gleichstrom und Sinuswechselstrom ausmacht, wird durch eine Beobachtung von Schöps bestätigt, welcher den äußeren Wärmeleitungskoeffizienten bei Wechselstrom um 7 Proz. höher findet. Er legt jedoch seinen Berechnungen die Beobachtungen mit Gleichstrom zugrunde.

Um diese Verhältnisse bei der Erwärmung mittels des Heizstromes nachzubilden, wurde derselbe aus *Kondensator*-entladungen gebildet. Die Kollektorplatte eines Kondensators wird abwechselnd mit einer Batterie auf 100 Volt geladen und zur Erde abgeleitet. Die Kondensatorplatte desselben ist durch die Bolometer hindurch zur Erde abgeleitet. Dann fließt der Ladungs- und Entladungsstrom durch die Bolometer hindurch.

Die Joulesche Wärme dieser Ströme verteilt sich auf den Schließungskreis dem Widerstande der einzelnen Leiterteile proportional. Der Teil der Wärmemenge, welcher auf die Bolometer trifft, kann also durch Einschalten eines variablen Widerstandes aufs genaueste reguliert werden.

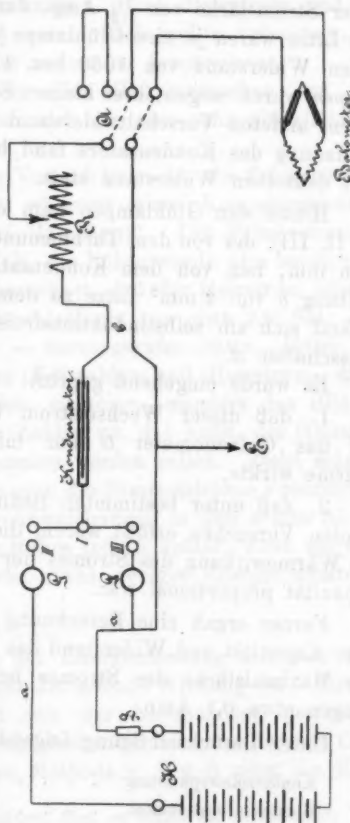


Fig. 4.

Die Elektrizitätsquelle *H* (Fig. 4) bestand aus zweimal 50 Hochspannungsakkumulatoren, die zu 100 oder 200 Volt geschaltet werden konnten. Von der Batterie führte eine etwa 60 cm lange Litzenleitung (*aa*) von 4 mm<sup>2</sup> nach den Klemmen eines Umschalters. In diese Leitung war, um einen eventuellen Kurzschluß der Akkumulatoren bei Verletzung der Isolation aufzuheben, eine Abschmelzsicherung (*S*) eingeschaltet, die bei einer Stromstärke von  $\frac{1}{2}$  Amp. durchschmolz. An die Enden der Litze waren je eine Glühlampe (*G G*) angeschlossen, welche einen Widerstand von 1060 bez. 1130 Ohm besaßen. Glühlampen waren wegen ihres kleinen Selbstinduktionskoeffizienten einem anderen Vorschaltwiderstand vorzuziehen. Ladung und Entladung des Kondensators fand bei dieser Schaltung durch fast denselben Widerstand statt.

Hinter den Glühlampen kam der rotierende Umschalter (I, II, III), der von dem Turbinenunterbrecher getrieben wurde. Von ihm, bez. von dem Kondensator führte eine 5 m lange Leitung *b* von 4 mm<sup>2</sup> Litze zu dem Beobachtungstisch. Hier befand sich ein selbstinduktionsfreier Rheostat *R*, ferner ein Ausschalter *A*.

Es wurde eingehend geprüft:

1. daß dieser Wechselstrom bei der Schaltung Fig. 3 auf das Galvanometer *G* nur infolge seiner Joulesschen Wärme wirkte,

2. daß unter bestimmten Bedingungen, die bei den folgenden Versuchen erfüllt waren, die mittlere Intensität, sowie die Wärmewirkung des Stromes der verwendeten Kondensatorkapazität proportional war.

Ferner ergab eine Berechnung der Stromkurve bei mittlerer Kapazität und Widerstand das Diagramm Taf. III, Fig 1. Die Maximalstärke des Stromes beträgt unter diesen Bedingungen etwa 0,1 Amp.

Unter Berücksichtigung folgender Daten:

Kondensatorspannung . . . . .	107 Volt,
Kondensatorkapazität . . . . .	$a/10$ Mikrofarad,
Anzahl der Stromstöße in der Sekunde . . .	107,
Widerstand des Schließungskurses . . .	$b \cdot 1000$ Ohm,
Äquivalenter Widerstand der Bolometer .	0,94 Ohm

wurde für die in den Bolometern umgesetzte Energie des Heizstromes die Formel berechnet:

$$\frac{a}{b} \cdot 0,0138 \text{ mg-cal/sec.}$$

Die Bolometer waren so geschaltet, daß zwei von den X-Strahlen getroffen wurden, die beiden anderen dagegen von dem Heizstrom erwärmt werden konnten, so daß die im Galvanometer beobachteten Ablenkungen durch Heizstrom und Bestrahlung entgegengesetzt waren. Ich wollte versuchen, die eine Einwirkung durch die andere zu kompensieren.

Diese Idee wurde in allen Hauptversuchen zur Ausführung gebracht und hat sich als eine sehr glückliche erwiesen.

Es wurde einmal der Versuch gemacht, die Schwankungen des Galvanometerstromes während eines Kompensationsversuches aufzuzeichnen (Taf. III, Fig. 2). Der Primärstrom betrug 3,7 Amp. bei 110 Volt, die Röhre wurde also beträchtlich angestrengt. Es wurde berechnet, daß der Heizstrom allein in 30 Sek. eine Galvanometerablenkung von etwa 240 Skt. — in der Figur nach abwärts — hervorgerufen hätte. Unter dem gleichzeitigen Einfluß von X-Strahlen und Heizstrom, die in der Figur beide bei 0 Sek. einsetzen, wandert das Bild der Skala nach den größeren Zahlen zu, das heißt, der Heizstrom hätte etwas stärker genommen werden sollen. Zieht man das aber in Rechnung, indem man die Symmetrielinie *s* einzeichnet, so erkennt man, daß die Abweichungen in den ersten 55 Sek. nur gering sind, daß die Röhre jedoch später, wenn sie warm wird, bei diesem Versuche etwas weniger Energie ausstrahlt.

Hand in Hand mit der Energiemessung mit dem Bolometer gingen Versuche über die ladende Wirkung der X-Strahlen und deren Abhängigkeit von der bolometrisch gemessenen Energie. Zu diesem Zwecke bedienten wir uns der von Curie und Sagnac angegebenen Methode.<sup>1)</sup> Fig. 5 zeigt die Röhre,

1) E. Dorn, Abh. d. naturf. Ges. zu Halle 22. p. 39. 1900; Beibl. 24. p. 576. 1900; 25. p. 316. 1901; P. Curie u. G. Sagnac, Compt. rend. 130. I. p. 1018. 1900; G. Holtzmark, Ann. d. Phys. 10. p. 522. 1903; vgl. auch K. Hahn, Ann. d. Phys. 18. p. 140. 1905.



die uns für die folgenden Versuche zur Verfügung stand. Die  $X$ -Strahlen durchdringen, von rechts durch die Glaswand tretend, die auf einen Draht ring gespannte Aluminiumfolie  $A$  und werden in dem Platinblech  $P$ , das mit Blei hinterlegt ist, absorbiert. Der Abstand  $A$  bis  $P$  betrug 14 mm, der Radius von  $P$  20 mm. Man leitet  $A$  zur Erde ab und mißt mit dem Elektrometer die auf  $P$  entstehende positive Ladung. Der Abstand der Platinplatte von der Antikathode der  $X$ -Strahlenröhre betrug 265 mm. Die Fläche der Platinplatte, die  $12,6 \text{ cm}^2$

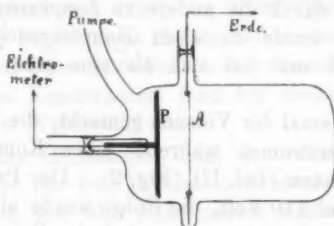


Fig. 5.

beträgt, wird daher von dem 350. Teil der Gesamtstrahlung getroffen. Folie und Schutzkasten wurden zur Erde abgeleitet.

Um das Elektrometer und seine Zuleitungen vor einer Beeinflussung durch  $X$ -Strahlen zu schützen, wurde die  $X$ -Strahlenröhre auf drei Seiten mit einem 4,5 mm starkem Bleischirm umgeben und auch der Blechkasten der Curie'schen Röhre überall bis auf die Stirnfläche mit 3 mm starkem Bleiblech belegt. Unmittelbar vor das Elektrometer kam ein gleicher Bleischirm von 4,5 mm Stärke zu stehen, der zur Ablesung des Elektrometers eine kleine Öffnung erhielt.

Störungen der Elektrometerablenkung durch den influenzierenden Einfluß der Induktorleitung auf die Quecksilberpumpe machten einen elektrostatischen Schutz der Glasröhre nötig.

Zur Messung der auf der Platinplatte entstehenden elektrischen Spannung wurde ein Hallwachselektrometer verwendet, das bei einer Nadelschaltung von 400 Volt eine Empfindlichkeit von 128 Skt. pro Volt zeigte. Die Schwingungsdauer der Nadel betrug 5,7 Sekunden.

Als mit den nun folgenden Versuchsreihen begonnen wurde, war das Vakuum in der Röhre von Curie bereits



2 $\frac{1}{2}$  Monate aufrecht erhalten worden. In einem Zeitraum von 8 Tagen verschlechterte sich dasselbe auf etwa  $\frac{1}{1000}$  mm.

## II. Quantitative Versuche.

### 1. Über die Abhängigkeit der Wärmewirkung von der Stärke des Primärstromes.

Die interessantesten Resultate schienen Versuchsreihen zu versprechen, die eine allmähliche Steigerung der dem Induktor zugeführten Primärenergie zur Grundlage hatten. Denn im Gegensatz zu den früheren Experimentaluntersuchungen war der Galvanometerausschlag, der durch die intensivsten X-Strahlen bewirkt wurde, selbst bei dieser unempfindlicheren Schaltung (Fig. 3) so groß, daß sich noch  $\frac{1}{400}$  desselben wahrnehmen ließ. Eine Gruppe von solchen Versuchsreihen bildete das nächste Ziel der Arbeit.

Bei den folgenden Tabellen wird in der ersten Spalte die Nummer des Versuches angegeben. Dann folgt die Angabe der Stärke des Primärstromes sowie der maximalen Funkenstrecke, welche, parallel zu der Röhre geschaltet, zwischen Zinkkugeln durchschlagen wurde. In der vierten und fünften Spalte sind die verwendete Kapazität in Mikrofarad und der Gesamtwiderstand des Heizstromkreises angegeben. Hierauf kommt die in 15 Sekunden Bestrahlung entstandene Ablenkung des Galvanometers, die, wenn die Kompensation vollständig gelungen, = 0 ist, endlich die aus den drei letzten Daten berechnete Energie der X-Strahlen. In der letzten Spalte steht die beobachtete Ablenkung des an die Curiesche Röhre geschalteten Elektrometers.

Hierbei ist noch folgendes zu bemerken: Wenn die Kapazität des Heizstromkondensators zur Kompensation der intensivsten X-Strahlen nicht ausreichte, so wurde die Kondensatorspannung verdoppelt (214 Volt) und dadurch die vierfache Energie verfügbar. Das wird bei den Versuchen 83 und 84 in den Tabellen, wie später durch die Schreibweise: 4.  $\frac{2}{10}$  ausgedrückt.

#### *Versuchsreihe I.*

Donnerstag, 8. Dezember 1904. Betriebsspannung des Induktors 60 Volt. Röhre I von Siemens & Halske. Mittelhart.

Nr.	Ampère	Schlagw. cm	Kapazität in Mikrof.	Gesamt- widerstand	Ausschlag des Galvano- meters	Energie mg-cal/sec	Elektrometer	
75	1,1	1,2	$\frac{1}{10}$	3800	- 1,5	0,0036	5,5	
76	1,1	1,2	$\frac{1}{10}$	3400	+ 0,0	0,0041	6,0	5,75
77	1,5	1,7	$\frac{1}{10}$	1900	+ 4,0	0,0107	28,5	
78	1,5	1,7	$\frac{1}{10}$	1700	0,0	0,00813	26,9	27,7
79	1,95	3,0	$\frac{3}{10}$	1200	- 3,8	0,0311	51,5	
80	1,95	3,0	$\frac{3}{10}$	1600	+ 6,0		58,4	55,0
81	2,5	5,0	$\frac{5}{10}$	1100	+ 19,0		122,0	
82	2,5	5,0	$\frac{6}{10}$	1100	- 7,0	0,0661	121,0	121,5
83	2,8	7,0	$4 \cdot \frac{1}{10}$	1200	+ 6,0		163,0	
84	2,8	7,0	$4 \cdot \frac{2}{10}$	1150	- 86,0	0,1389	152,9	158,0

## Versuchsreihe II.

Freitag, 9. Dezember 1904. Betriebsspannung des Induktors 60 Volt. Röhre II von Siemens & Halske. Hart.

Nr.	Ampère	Schlagw. cm	Kapazität in Mikrof.	Gesamt- widerstand	Ausschlag des Galvano- meters	Energie mg-cal/sec	Elektrometer	
85	1,1	1,6	—	—	+ 1,2	0,00	2,4	
86	1,1	1,6	$\frac{1}{10}$	10100	- 2,0		2,6	2,5
88	1,45	3,2	$\frac{1}{10}$	4100	0,0	0,0034	12,7	12,7
89	1,9	6,8	$\frac{1}{10}$	1100	- 6,0		36,5	
90	1,9	6,8	$\frac{1}{10}$	1200	+ 5,3	0,0122	38,6	37,55
91	2,5	10,0	$\frac{5}{10}$	1200	- 17,5		83,8	
92	2,5	10,0	$\frac{5}{10}$	1300	- 6,0	0,0506	88,2	89,0
93	2,5	10,0	$\frac{5}{10}$	1700	+ 25,0		95,1	
94	2,8	11,0	$\frac{1}{10}$	1100	- 5,5	0,0865	116,3	117,9
95	2,8	11,0	$\frac{1}{10}$	1150	+ 13,0		119,5	

Diese Versuchsreihe zeigt, daß die harte Röhre fast dieselbe Energie ausstrahlt wie die weiche.

## Versuchsreihe III.

Samstag, 10. Dezember 1904. Betriebsspannung des Induktors 110 Volt. Röhre II.

Nr.	Ampère	Schlagw. cm	Kapazität in Mikrof.	Gesamt- widerstand	Ausschlag des Galvano- meters	Energie mg-cal/sec	Elektrometer	
96	2,0	—	$\frac{1}{10}$	1200	0,0	0,0115	35,0	35,0
97	3,0	10,0	$\frac{9}{10}$	1300	- 14,5		110,8	
98	3,0	10,0	$\frac{7}{10}$	1300	+ 8,0	0,0783	112,8	111,8
99	3,4	11,0	$\frac{10}{10}$	1100	- 3,0	0,1255	135,5	135,5
100	3,7	9,0	$4 \cdot \frac{3}{10}$	1100	- 46,5	0,1482	151,2	155,0
101	3,7	9,0	$4 \cdot \frac{8}{10}$	1150	+ 47,5		159,8	

Versuchsreihe IV.

Montag, 12. Dezember 1904. Betriebsspannung des Induktors 110 Volt. Röhre II.

Nr.	Ampère	Schlagweite cm	Kapazität in Mikrof.	Gesamt- widerstand	Ausschlag des Galvano- meters	Energie mg-cal/sec	Elektrometer	
102	2,3	6,5	$\frac{3}{10}$	1200	- 8,5	0,0345	69,1	
103	2,3	6,5	$\frac{3}{10}$	1600	0,0	0,0259	64,8	66,9
104	2,6	8,0	$\frac{4}{10}$	1150	+ 7,0	0,0488	94,4	
105	2,6	8,0	$\frac{4}{10}$	1100	- 13,5		89,0	91,7
106	3,15	9,0	$\frac{9}{10}$	1200	- 6,6	0,0998 <sub>5</sub>	126,9	
107	3,15	9,0	$\frac{9}{10}$	1170	- 11,0		131,5	129,2
108	3,85	10,4	$4 \cdot \frac{4}{10}$	1100	- 19,0	0,200	161,9	
109	3,85	10,4	$4 \cdot \frac{4}{10}$	1110	+ 26,0		172,5	167,2
110	3,90	(10,4)	$4 \cdot \frac{4}{10}$	1110	+ 18,0	0,2690	178,2	
111	3,95	10,0	$4 \cdot \frac{5}{10}$	1150	+ 7,0		171,0	174,6
112	4,05	10,0	$4 \cdot \frac{5}{10}$	1100	+ 21,5		196,0	196,0

Versuchsreihe V.

Montag, 12. Dezember 1904. Betriebsspannung des Induktors 110 Volt. Röhre I.

Nr.	Ampère	Schlagweite cm	Kapazität in Mikrof.	Gesamt- widerstand	Ausschlag des Galvano- meters	Energie mg-cal/sec	Elektrometer	
114	2,0	4,0	$\frac{1}{10}$	1300	- 6,0	0,0095	26,6	
115	2,0	4,0	$\frac{1}{10}$	1400	0,0	0,0099	26,0	26,3
116	2,45	8,0	$\frac{2}{10}$	1100	- 5,0	0,0242	68,9	
117	2,45	8,0	$\frac{2}{10}$	1300	+ 16,0		70,0	69,5
119	2,95	9,0	$\frac{6}{10}$	1200	+ 16,0	0,0706	127,0	127,0
120	3,5	9,5	$4 \cdot \frac{3}{10}$	1100	- 13,5	0,1496	189,0	
121	3,5	9,5	$4 \cdot \frac{3}{10}$	1120	+ 22,5		192,0	190,5
122	3,85	10,5	$4 \cdot \frac{6}{10}$	1200	+ 24,0	0,2810	222,0	
123	3,85	10,5	$4 \cdot \frac{6}{10}$	1150	- 42,0		238,3	230,1
125	3,0	9,0	$\frac{7}{10}$	1100	+ 10,0	0,0975	184,0	
126	3,0	9,0	$\frac{7}{10}$	1100	- 3,0		188,0	186,0

Auf Taf. III, Figg. 3 und 4 wurde die Abhängigkeit der  $X$ -Strahlenenergie von der an dem eingeschalteten Ampèremeter abgelesenen Stromstärke des Primärstromes graphisch dargestellt. Es zeigen diese Kurven, daß die emittierte Energie erst sehr langsam, bei höheren Stromstärken aber ungemein schnell wächst, ferner, daß die weiche Röhre bei derselben Stromstärke eine nur wenig größere Energie auszusenden scheint. Die Kurve III der Fig. 3 hat in ihrem oberen Teil einen Wendepunkt, eine Erscheinung, die sich zwanglos aus dem Auftreten starker Büschelentladungen an den Zuführungsdrähten erklären läßt, das bei dieser Versuchsreihe beobachtet wurde.

Die vorliegenden Resultate sind nicht reduziert:

1. auf die Absorption der Strahlung in der Glaswand der Röhre,
2. auf die Absorption in den Schutzhüllen der Bolometer,
3. auf die *unvollständige* Absorption in den Bolometern.

Die zweite Korrektur dürfte gegen die erste zu vernachlässigen sein, die leider nicht bestimmt werden konnte. Der Absorptionskoeffizient der Bolometer wurde dagegen am Ende der Arbeit (vgl. p. 113) für zwei Fälle bestimmt. Nach den dort gewonnenen Resultaten darf man für die Strahlen der Röhre I eine Absorption von 95 Proz., für die Röhre II eine Absorption von 85 Proz. annehmen.

#### Berechnung der Gesamtstrahlung.

Die Fläche der Bolometer betrug  $84,4 \text{ cm}^2$  und war 22 cm von der Antikathode entfernt. Wenn man annehmen will, daß sich die  $X$ -Strahlen halbkugelförmig von einer Stelle der Antikathode ausbreiten, so findet man, daß die Bolometer von  $\frac{1}{36,1}$  der Gesamtstrahlung getroffen werden.

Wenn nun in einem speziellen Falle die in den Bolometern absorbierte Energie  $0,2 \text{ mg-cal/sec}$  betrug, so berechnet sich die Gesamtenergie einer Einzelentladung zu

$$\frac{0,2 \cdot 36,1}{107} = 0,0675 \text{ mg-cal.}$$

Es wird in dieser Arbeit später gezeigt werden, daß diese Energie in  $5 \cdot 10^{-4}$  Sek. verausgabt wird. Daher berechnet sich

die Energie einer gedachten, 1 Sek. dauernden Strahlung von dieser Stärke zu

0,135 gr-cal.

Bestimmung des Nutzeffektes der X-Strahlenröhre.

Mit der Kenntnis der als X-Strahlung aus der Röhre austretenden Energie läßt sich der *Wirkungsgrad* der X-Strahlenröhre ermitteln, wenn man durch den Versuch bestimmt, wieviel elektrische Energie in der Röhre in Wärme verwandelt wird.

Um diese Wärmemenge messen zu können, brachte ich die verwendete X-Strahlenröhre in horizontaler Lage in ein doppelwandiges Kalorimetergefäß aus Weißblech.

Als kalorimetrische Flüssigkeit wählte ich Paraffinöl wegen seiner isolierenden Eigenschaften, seiner verhältnismäßig geringen Feuergefährlichkeit und seiner geringen Verdampfung an der Oberfläche.

Die Temperatursteigerung wurde mit einem Beckmannthermometer gemessen. Bei den Versuchen wurde konstatiert, daß dasselbe keine durch elektrostatische Einflüsse bedingte Änderung seiner Einstellung zeigte. Ein schildförmiges, doppelwandiges Gefäß aus Zinkblech, das mit Wasser gefüllt war, beseitigte den Einfluß des Beobachters auf die Temperatur des Kalorimeters.

Die Versuche zeigen, daß die in der Röhre freiwerdende Wärmemenge sich erst in etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf das ganze Kalorimeter verteilt hat, obwohl fast ununterbrochen gerührt wurde.

Als einwandfrei möchte ich folgende Versuche anführen:

Versuch Nr.	Ampère, primär	Härte der Röhre	X-Strahlenenergie aus Taf. III, Fig. 4	Gesamtenergie der X-Strahlen pro Sekunde	Temperatursteigerung im Kalorimeter
				mg-cal/sec	pro 2 Min.
5	3,0	hart	$0,07 + 15\% = 0,080$	2,88	0,254°
6	2,8	etwas härter	$0,06 + 20\% = 0,072$	2,59	0,257
7	2,1	weich	$0,02 + 5\% = 0,021$	0,76	0,190
8	2,8	mittelhart	$0,08 + 10\% = 0,088$	3,17	0,403
9	3,7	hart	$0,17 + 15\% = 0,195$	7,03	0,575
10	2,6	mittelhart	$0,05 + 10\% = 0,054$	1,99	0,180
11	1,9	„	0,005	0,18	0,115

Um auf einfache Weise die dieser Erwärmung äquivalente Energie zu ermitteln, wurde eine ähnliche Temperatursteigerung durch einen Heizstrom hervorgebracht.

Die Stärke des Heizstromes sowie sein Spannungsverlust zwischen den Enden des Manganinheizdrahtes wurde mit Präzisionsinstrumenten gemessen und so die Wärmekapazität des Kalorimeters zu 6,33 Kal. pro Grad Temperatursteigerung bestimmt. Daraus ergibt sich folgendes Resultat:

Versuch Nr.	Temperatur- steigerung im Kalorimeter	Verbrauchte Energie	In X-Strahlen verwandelte Energie	Nutzeffekt
		mg-cal/sec	mg-cal/sec	Promille
5	0,254°	13 880	2,88	0,21
6	0,257	13 530	2,59	0,19
7	0,190	10 010	0,76	0,08
8	0,408	21 240	3,17	0,15
9	0,575	30 280	7,03	0,23
10	0,180	9 485	1,99	0,20
11	0,115	6 059	0,18	0,03

Diese Zahlen lassen erkennen: 1. daß der Nutzeffekt der X-Strahlenröhre sehr klein ist, 2. daß er sich bei höherer Stromstärke verbessert.

## 2. Über die Proportionalität zwischen Wärmewirkung und sekundären Kathodenstrahlen.

Gleichzeitig mit den Beobachtungen am Galvanometer war die Elektrizitätsmenge, welche von den Kathodenstrahlen in der Röhre nach Dorn-Curie erzeugt war, elektrometrisch gemessen worden (letzte Spalte der vorangehenden Tabellen).

Auf der Fig. 5 der Taf. III sind nun die bolometrisch gemessenen mg-cal als Abszissen, die dabei beobachteten Elektrometerlenkungen als Ordinaten gewählt. Sie gibt also den wichtigen und interessanten Zusammenhang zwischen der bolometrisch gemessenen Energie der X-Strahlen und ihrer ladenden Wirkung. Es scheint, als ob die beiden entwickelten Energieformen einander nicht proportional seien.

Durch eingehende Versuche ließ sich jedoch nachweisen, daß die intensiv bestrahlten Luftreste in der Dorn-Curieschen Röhre gleichzeitig mit dem Auftreten einer elektrischen Spannung einen *Ionisationsstrom* zwischen den beiden Platten zustande kommen lassen.

Um nun die Verluste infolge des Ionisationsstromes hintanzuhalten, wurde bei den folgenden Versuchsreihen die durch Bestrahlung entstehende Spannung herabgedrückt. Zu diesem Zweck wurde hinter den Bleischirm, dicht bei dem Elektrometer ein Luftkondensator nach Kohlrausch montiert, der bei einem Scheibendurchmesser von 14,6 cm und einem Plattenabstand von 0,12 mm eine Kapazität von 1104 cm besaß. Die Kapazität des Systemes wurde dadurch etwa 6—7 mal so groß.

Mit dieser Versuchsanordnung wurden die beiden Versuchsreihen VI und VII, vom 24. und 25. Januar 1905, gemacht, beide mit der Röhre I.

*Versuchsreihe VI.*

Nr.	Ampero	Schlagweite cm	Kapazität Mikrot.	Gesamt- widerstand	Ausschlag des Galvano- meters	Energie mg-cal/sec	Elektrometer	
127	2,2	5,5	$\frac{1}{10}$	5100	+ 7,0	0,0085	4,6	4,45
128	2,2	5,5	$\frac{1}{10}$	1100	- 4,5		4,3	
129	2,75	9,0	$\frac{3}{10}$	1100	- 9,3	0,0181	9,6	
130	2,75	9,0	$\frac{3}{10}$	1200	- 6,2		9,5	9,57
131	2,75	9,0	$\frac{3}{10}$	2200	+ 10,0	0,0171	9,6	
132	3,7	—	$\frac{9}{10}$	1100	0,0	0,1005	49,9	49,9

*Versuchsreihe VII.*

133	3,55	—	$\frac{9}{10}$	1100	+ 20,0	0,1175	50,8	50,8
134	3,1	7,5	$\frac{3}{10}$	1200	- 3,0	0,0550	19,9	19,9
135	3,9	—	$4 \cdot \frac{9}{10}$	1100	- 17,0	0,2368	89,3	89,3
136	4,15	14,0	$4 \cdot \frac{9}{10}$	1100	- 23,0	0,3674	117,2	117,2
137	2,85	—	$\frac{4}{10}$	1100	- 1,0	0,0421	21,5	21,5
138	3,4	—	$\frac{7}{10}$	1100	+ 24,5	0,1050	36,5	38,0
139	3,4	—	$\frac{9}{10}$	1100	+ 4,6		39,8	



Die Abhängigkeit der bolometrisch gemessenen X-Strahlenenergie von der Primärstromstärke bietet bei diesen Versuchen nichts prinzipiell Neues. Erwähnung mag höchstens der Versuch 136 finden, welcher die höchste beobachtete X-Strahlenenergie lieferte.

Interessant sind dagegen die Beziehungen zwischen der bolometrisch gemessener Energie und der erzeugten Spannung: denn diese Kurven nähern sich bedeutend mehr geraden Linien. Taf. III, Fig. 6. Es schien wahrscheinlich, daß diese Kurven in Gerade übergehen würden, wenn die Spannung in der Dorn-Curieschen Röhre noch mehr vermindert werden könnte.

Es boten sich nun zwei Wege dar, die Messungen bei genügend kleiner Spannung mit genügender Genauigkeit durchzuführen. Der erste war, die isolierte Platte in der Curieschen Röhre durch ein Galvanometer hindurch zur Erde abzuleiten. Der entstehende Strom wurde zu etwa  $4 \cdot 10^{-11}$  Amp. berechnet. Da aber die Aufstellung eines zweiten Panzergalvanometers zu umständlich schien, wurde dieser Weg verworfen und der zweite gewählt.

Dies war die *Kompensation der entstehenden Elektrizitätsmenge mit dem piezoelektrischen Quarz von Curie.*<sup>1)</sup>

Wie bekannt, werden bei diesem Apparat durch Belastung einer Schale Elektrizitätsmengen erzeugt, die dieser Belastung genau proportional sind. Die langsam steigende Belastung, die hier zur Erzielung einer Kompensation nötig war, wurde durch ausfließendes Quecksilber bewirkt.

Der Apparat wurde bei den Versuchsreihen VIII, IX, X, XI, XII (XIII und XIV) verwendet, welche unter den verschiedensten Umständen eine gute Proportionalität zwischen der in den Bolometern erzeugten Absorptionswärme und der in der Röhre von Dorn-Curie auftretenden Elektrizitätsmenge ergaben.

---

1) J. Curie, Lum. électr. 29. p. 62—69. 1888; Fortschritte 44. II. p. 431.



*Versuchsreihe VIII.*

Samstag, 28. Januar 1905. Röhre I. Mittelhart, nicht absorbiert Teil der Strahlung (10 Proz.):<sup>1)</sup>

Nr.	Ampère	Kapazität in Mikrof.	Gesamt- widerstand	Ausschlag des Galvano- meters	Energie mg-cal/sec	Quarz- belastung g
140	(2,2)	$\frac{1}{10}$	3100	0,0	0,0045	17
141	(2,75)	$\frac{2}{10}$	1600	- 2,6	0,0151	43
142	(2,75)	$\frac{2}{10}$	1700	- 3,4	0,0133	43
143	(3,1)	$\frac{2}{10}$	1200	-32,5	0,0305	83
144	(3,1)	$\frac{2}{10}$	1500	-20,0	0,0290	75
145	(3,1)	$\frac{4}{10}$	1100	-29,0	0,0260	70
146	(3,1)	$\frac{4}{10}$	1600	- 7,0	0,0287	68
147	(3,4)	$\frac{2}{10}$	1100	-17,0	0,0485	134
149	(3,7)	$\frac{2}{10}$	1100	+56,0	0,1213	258
150	(3,7)	$\frac{7}{10}$	1100	+56,0	0,1338	286
151	(3,7)	$\frac{2}{10}$	1100	+30,0	0,1380	335
152	(3,7)	$\frac{10}{10}$	1100	+15,0	0,1383	338
155	(3,9)	$4 \cdot \frac{4}{10}$	1100	-12,0	0,2110	543
156	(4,15)	$4 \cdot \frac{2}{10}$	1100	+62,5	0,3528	833
157	(4,15)	$4 \cdot \frac{7}{10}$	1100	-35,0	0,322 <sub>0</sub>	899

*Versuchsreihe IX.*

Sonntag, 29. Januar 1905. Röhre I. Die Röhre wurde für die Versuche so weich gemacht, daß sich das blaue Kathodenlicht zeigte. Leider arbeitete sie in diesem Zustande sehr ungleichmäßig, besonders wenn sie von dem Bleischirm umgeben war. Nicht absorbiert Teil der Strahlung (2 Proz.):

Nr.	Ampère	Kapazität in Mikrof.	Gesamt- widerstand	Ausschlag des Galvano- meters	Energie mg-cal/sec	Quarz- belastung g
158	(2,7)	$\frac{2}{10}$	1100	0,0	0,0251	90
159	(3,4)	$\frac{2}{10}$	1170	0,0	0,0708	208
160	(3,7)	$4 \cdot \frac{2}{10}$	1600	- 7,8	0,0970	303
161	(3,9)	$4 \cdot \frac{4}{10}$	1600	-15,3	0,1253	375
163	(4,15)	$4 \cdot \frac{2}{10}$	1100	+30,0	0,1755	490
164	(4,15)	$4 \cdot \frac{2}{10}$	1100	+70,0	0,2085	590

1) Aus späteren Versuchen (p. 113) geschätzt nach der Durchsichtigkeit der Handknochen auf dem Fluoreszenzschirm.

## Versuchsreihe X.

Montag, 30. Januar 1905. Röhre III von Siemens & Halske. Die Versuche wurden mit einer ganz neuen Röhre gemacht, welche leider nach dem letzten Versuch ihr Vakuum bis zur Bildung des roten positiven Lichtes verminderte. Nicht absorbiert Teil der Strahlung (5 Proz.):

Nr.	Ampère	Schlagw. cm	Kapazität in Mikrof.	Gesamt- widerstand	Ausschlag des Galvano- meters	Energie mg-cal/sec	Quarz- belastung g
165	1,95	2,5	$\frac{2}{10}$	1300	0,0	0,0153	47
166	2,35	3,5	$\frac{2}{10}$	1120	0,0	0,0370	92
167	2,55	5,0	$\frac{2}{10}$	1220	- 2,0	0,0663	179
168	2,90	9,0	$\frac{2}{10}$	1200	+ 27,0	0,1265	315
169	3,30	12,0	4. $\frac{2}{10}$	1240	- 40,0	0,1005	330

## Versuchsreihe XI.

Dienstag, 31. Januar 1905. Röhre IV von Siemens & Halske. Gleichfalls eine ganz neue Röhre, welche nach jedem Versuch aufs neue weich gemacht wurde, derart, daß die Knochen der Hand auf dem Fluoreszenzschirm als fast strukturlose schwarze Schatten erschienen. Von dem Bleischirm umgeben arbeitete die Röhre äußerst ungleichmäßig. Daher wurde der Schirm mit der Innenseite nach der Curieschen Röhre gekehrt und durch Kontrollversuche gezeigt, daß Bolometer und Elektrometer gegen die Strahlung trotzdem genügend geschützt sind. Nicht absorbiert Teil der Strahlung (0 Proz.):

Nr.	Ampère	Schlagw. cm	Kapazität in Mikrof.	Gesamt- widerstand	Ausschlag des Galvano- meters	Energie mg-cal/sec	Quarz- belastung g
170	2,6	7,5	$\frac{2}{10}$	1100	- 20,7	0,0076	38
171	2,6	7,5	$\frac{1}{10}$	1100	+ 2,8	0,0148	57
172	3,0	11,0	$\frac{2}{10}$	1100	- 12,5	0,0137	54
173	3,0	11,0	$\frac{2}{10}$	1100	+ 7,5	0,0312	65
174	4,0	12,0	$\frac{1}{10}$	1100	+ 4,2	0,0160	46

Die emittierte Energie ist so gering, daß es scheint, als ob der größte Teil der Strahlen bereits in den Glaswänden der Röhre absorbiert werde.

In auffälliger Weise zeigte sich bei dieser Versuchsreihe, daß bei einem größeren Induktor die Schlagweite fast gar nicht von der Härte der Röhre, wohl aber von der Primärstromstärke abhängig ist, ferner daß die Primärstromstärke bei denselben Verhältnissen im Primärstromkreis um so größer ist, je weicher die Röhre ist. Die ausgestrahlte Energie endlich scheint hier mit der Primärstromstärke kaum in Zusammenhang zu stehen.

Versuchsreihe XII.

Mittwoch, 1. Februar 1905. Röhre II, die inzwischen noch härter geworden war. Die Handknochen auf dem Fluoreszenzschirm noch gut durchsichtig. Nicht absorbiertes Teil der Strahlung 25 Proz.:<sup>1)</sup>

Nr.	Ampère	Schlagw. cm	Kapazität in Mikrof.	Gesamt- widerstand	Ausschlag des Galvano- meters	Energie mg-cal./sec	Quarz- belastung g
175	2,7	5,5	$\frac{1}{10}$	1700	0,0	0,0082	25
176	3,3	10,5	$\frac{4}{10}$	1100	+ 6,0	0,0551	148
177	3,4	8,5	$4 \cdot \frac{3}{10}$	1260	- 30,0	0,1065	350
178	3,5	—	$4 \cdot \frac{4}{10}$	1280	- 41,0	0,1385	492
179	3,55	—	$4 \cdot \frac{5}{10}$	1330	+ 6,0	0,2139	785

Die vorstehenden Versuchsreihen wurden auf Taf. IV, VIII bis XII graphisch dargestellt. Dabei ist zu bemerken, daß als Abszissen, wie bisher, die pro Sekunde die Bolometer treffenden Energien aufgetragen sind, als Ordinaten dagegen die zur Kompensation der Elektrizität in 15 Sek. benötigte Quecksilbermasse.

Die Versuchsreihen zeigen sämtlich eine bemerkenswerte Proportionalität der durch sekundäre Kathodenstrahlen entstehenden Elektrizitätsmenge mit der in den Bolometerstreifen in Wärme umgewandelten Strahlungsenergie. —

Der von dem ersten Bolometerpaar durchgelassene Teil der X-Strahlen sollte ursprünglich dadurch bestimmt werden, daß man ihn durch das zweite Bolometerpaar absorbieren ließ.

1) Resultat des kurz darauf gemachten Versuches; vgl. p. 113.

(Versuchsreihen XIII und XIV.) Als jedoch eine Beobachtung mit dem Fluoreszenzschirm zeigte, daß auch durch die vier Bolometer noch *X*-Strahlen hindurch drangen, wurde zu den Absorptionsmessungen die *ionisierende Wirkung der X-Strahlen* benutzt.

Ein Kondensator wurde hergestellt aus zwei Messingplatten von  $90 \times 90$  mm Seitenlänge. Die Luftschicht zwischen denselben war etwa 30 mm dick. Die Platten waren auf Paraffin montiert und wurden in einen Kasten aus Weißblech gehängt, der eine schlitzförmige, mit Aluminiumfolie verschlossene Öffnung besaß.

Für die Messungen wurde der Kasten ähnlich wie die Dorn-Curiesche Röhre durch den starken Bleischirm mit quadratischer Öffnung vor Bestrahlung geschützt.

Die eine Platte des Kondensators war mit einem Hochspannungsakkumulator verbunden, dessen zweiter Pol durch einen Lampenwiderstand hindurch zur Erde abgeleitet war. Von der zweiten Kondensatorplatte führte die Leitung durch ein Drehspulengalvanometer von  $6 \cdot 10^{-10}$  Amp./Skt. Empfindlichkeit zur Erde.

Zunächst wurde konstatiert, daß während der Bestrahlung des Kondensators im Galvanometer kein Strom zu beobachten war, wenn keine Potentialdifferenz zwischen den Platten herrschte. Dann wurde das Potential der Kollektorplatte um je 100 Volt vergrößert bis der Ionisationsstrom sein Maximum erreicht hatte (Sättigungsstrom). Dies fand statt bei 400 Volt. Die Messungen wurden bei 500 Volt Kondensatorspannung ausgeführt.

Die Versuchsanordnung war so getroffen worden, daß die Stärke des durch die *X*-Strahlen ausgelösten Ionisationsstromes mit ihrer bolometrisch gemessenen Energie verglichen werden konnte. Denn nur, wenn sich der Ionisationsstrom dieser Energie proportional erwies, durfte er später als Maß für ihre Intensität benutzt werden.

Bei der folgenden Versuchsreihe, welche den linearen Zusammenhang bewies, wurde mit Röhre I gearbeitet und wegen der großen Schwingungsdauer des Drehspulengalvanometers 30 Sek. exponiert.

Versuchsreihe XV.

Nr.	Ampère	Schlagweite cm	Kapazität in Mikrof.	Gesamt- widerstand	Ausschlag des Galvano- meters	Energie mg-cal/sec	Ionisations- stromstärke Skt.
188	2,5	—	$\frac{4}{10}$	1100	+ 3,5	0,0530	37,0
189	3,7	—	$4 \cdot \frac{4}{10}$	1100	— 3,0	0,2010	143,0
190	3,8	—	$4 \cdot \frac{5}{10}$	1100	— 42,0	0,2160	162,0
191	3,8	—	$4 \cdot \frac{6}{10}$	1240	0,0	0,2670	180,0
192	3,2	—	$4 \cdot \frac{3}{10}$	1300	+ 1,0	0,1280	90,0

Trägt man die mg-cal als Abszissen, die Ionisationsstromstärken als Ordinaten auf, so resultiert eine *Gerade*. Taf. IV, Kurve XV.

Danach schien es berechtigt, den Strom in ionisierter Luft zu Messungen der Absorption der X-Strahlen in den Bolometern zu verwenden.

Es wurden nun die beiden den X-Strahlen ausgesetzten Bolometer von ihren Verbindungen gelöst und aufeinander befestigt. Auf eine Bestimmung der Ionisationsstromstärke wie bisher folgte jetzt eine andere, bei der die Bolometer in den Weg der Strahlen gehalten wurden. Hierauf kam eine Kontrollmessung ohne und eine zweite mit den vorgehaltenen Bolometern.

Aus diesen Versuchen berechnet sich eine Absorption der aus der Röhre austretenden Strahlen von 90 Proz.

Derselbe Absorptionsversuch wurde dann noch mit der ganz harten Röhre II gemacht, leider ohne daß vorangehend eine Vergleichung des Ionisationsstromes mit der Absorptionsenergie mehr möglich gewesen wäre. Der Versuch ergab in derselben Weise eine Absorption von 75 Proz.

### III. Photographische Versuche über die Emissionsdauer der X-Strahlen.

Um den *Effekt* der X-Strahlen, ihre Energie pro Zeiteinheit zu bestimmen, war es erforderlich, die Zeit zu messen, während der bei jeder Entladung des Induktors X-Strahlen von der Antikathode emittiert werden.

Es stand mir für diesen Zweck ein Apparat zur Verfügung, der im wesentlichen aus einer Stahlscheibe bestand, die mittels vieler Zahnräder durch zwei schwere Kurbeln in schnelle Rotation versetzt werden konnte.

Die Stahlscheibe hat einen Radius von 123 mm und ist 18 mm breit. Das Übersetzungsverhältnis wurde zu 600 ermittelt, ihre maximale Peripheriegeschwindigkeit zu 38,6 m/sec bestimmt.

Um diese Maschine für die Versuche verwenden zu können, wurde sie von einem lichtdichten Messingkasten umschlossen. Der höchste Teil der Stahlscheibe war nur einige Millimeter unter dem Deckel des Kastens.

Auf dem Deckel wurde ein 3 mm starkes Bleiblech befestigt, welches senkrecht über der Drehungsachse der Stahlscheibe einen etwa 0,7 mm breiten Spalt erhielt.

Unmittelbar über dem Bleiblech wurde die X-Strahlröhre montiert, so daß ihre Antikathode möglichst genau in die Richtung Drehungsachse  $\rightarrow$  Spalt zu liegen kam.

Zur Ausführung eines Versuches wurde ein Filmstreifen auf der Peripherie der Scheibe befestigt, der Deckel aufgeschraubt und die Scheibe in Rotation gesetzt.

Es schien wünschenswert, die Entladungsdauer unter möglichst ähnlichen Umständen zu studieren, unter denen die bisherigen Untersuchungen gemacht worden waren. Deshalb lief z. B. auch während dieser Versuche der Umschalter auf dem Turbinenunterbrecher mit, weil er vielleicht die Rotationsgeschwindigkeit desselben etwas beeinflusste.

Wenn die Scheibe eine passende Umdrehungszahl hatte, wurde der Primärkreis des Induktors möglichst kurze Zeit geschlossen. Da die Entladungen in Abständen von  $\frac{1}{107}$  Sek. einander folgten, so kamen immer mehrere (5—10) Spaltbilder auf den Film, aus deren gleichmäßigen Abständen am besten die Filmgeschwindigkeit bestimmt werden konnte.

Die Größenordnung der Rotationsgeschwindigkeit des Films wurde außerdem aus der Dauer einer Viertelkurbelumdrehung bestimmt.

Zur Berechnung der Emissionsdauer wurden vier Filmstreifen ausgemessen, von denen Taf. V, Film 3 und 4 zeigt.

Diese Aufnahmen zeigen eine unerwartete Anomalie: Kurz

nach einer Entladung folgt fast immer, viermal unter fünf Bildern, eine zweite, schwächere.

Es schien möglich, daß diese Nebentladungen bei einem länger dauernden Betrieb der Röhre verschwinden würden. Um dies zu untersuchen, wurde über dem Spalt ein Rahmen aus Blei angebracht, der beim Auslösen einer Sicherung durch eine Feder verschoben wurde, so daß etwa  $\frac{1}{10}$  Sek. lang der Spalt der X-Strahlung ausgesetzt war. Versuche, die 5 und 10 Sek. nach dem Ingangsetzen der Röhre gemacht wurden, ergaben, daß die Begleiter zwar schwächer und seltener wurden, daß sie aber doch immer noch vorhanden waren.

Um zu untersuchen, ob die Begleiter durch die Eigenart der Unterbrechung bedingt wären, wurde der Turbinenunterbrecher durch einen Motorunterbrecher von Voltohm ersetzt. Die so gewonnenen Bilder der Entladungen auf dem Filmstreifen waren jedoch von den früheren nicht verschieden.

Die zweite Entladung dürfte demnach bei allen vorhergehenden Versuchen dabei gewesen sein und deshalb muß sie bei der Bestimmung der Emissionsdauer so gut als möglich in Rechnung gezogen werden.<sup>1)</sup>

Die Ausmessung der Films ergab folgende Resultate:

Dauer der Hauptentladung im Mittel  $3,3 \cdot 10^{-4}$  Sek.

Die Zeit, die von dem Maximum einer Hauptentladung bis zu dem Maximum ihrer Nebentladung verstreicht, betrug  $7,7 \cdot 10^{-4}$  Sek.<sup>2)</sup>

Für die Nebentladungen ergaben die Berechnungen eine Emissionsdauer von  $2,0 \cdot 10^{-4}$  Sek.

Vergleicht man diese aus den Films berechneten Emissionszeiten mit der Zeit, in welcher der früher beschriebene Heizstrom der Bolometer abklingt (vgl. Taf. III, Fig. 1, wo das schraffierte Gebiet die Dauer der X-Strahlenemission bedeutet), so findet man, daß die Größenordnung dieser beiden Aktionszeiten die gleiche ist.

1) Hr. Geheimrat Röntgen hatte die Güte, mir mitzuteilen, daß er 1897 bei ähnlichen Untersuchungen gleichfalls diese Verdoppelung bei einigen Entladungen gefunden habe.

2) F. Klingelfuss gibt in einer Broschüre die Schwingungsdauer seiner 40 cm-Induktorien zu  $4 \cdot 10^{-4}$  Sek. an.



Um einen Mittelwert der Zeit anzugeben, in der die X-Strahlenenergie einer Entladung ausgestrahlt wird, kann man vier Entladungen zu  $5,3 \cdot 10^{-4}$  Sek. rechnen, die fünfte jeweils zu  $3,3 \cdot 10^{-4}$  Sek. (weil ohne Nebenentladung). So erhält man das Mittel  $5,0 \cdot 10^{-4}$  Sek.

Die photographischen Resultate können jedenfalls nur einen *Mittelwert* der Entladungsdauer geben, sie können nur dazu dienen, ihre Größenordnung zu schätzen. Die photographische Wirkung war so schwach, daß der stärkste Primärstrom genommen werden mußte, der Verwendung finden durfte. Ob bei den bedeutend schwächeren X-Strahlen, mit denen in einem großen Teile der Untersuchung gearbeitet wurde, die Emissionsdauer nicht kleiner ist, konnte nicht bestimmt werden.

---

Die Resultate dieser Arbeit lassen sich in folgender Weise zusammenstellen:

1. Die bei der Absorption der X-Strahlen entstehende Wärme ist deutlich nachweisbar.

2. Die durch die Erwärmung eines Zweiges der Wheatstoneschen Brückenschaltung mittels X-Strahlen hervorgerufene Galvanometerablenkung läßt sich durch die Erwärmung des entsprechenden Zweiges mittels eines Heizwechselstromes aus Kondensatorentladungen vollständig kompensieren und dadurch messen.

3. Die emittierte X-Strahlenenergie wächst viel schneller als die Energie des Primärstromes des Induktors. Der höchste Wert der Strahlung wurde bei der Betriebsspannung des Induktors 110 Volt und der Primärstromstärke 4,15 Ampères beobachtet. Die Reduktion der dabei gemessenen X-Strahlenenergie auf die *halbkugelförmig* von der Antikathode ausgehende Strahlung sowie auf eine einzelne Entladung ergibt

0,15 mg-cal.

4. Von der in der X-Strahlenröhre verbrauchten elektrischen Energie werden etwa  $0,2\%$  in X-Strahlenenergie verwandelt.



5. Die in der Dorn-Curieschen Röhre durch X-Strahlen erzeugte Elektrizitätsmenge ist proportional der bolometrisch gemessenen Energie dieser X-Strahlen.

6. Bei einer Unterbrechung des Primärstromes emittiert die Antikathode die X-Strahlung häufig in zwei Intervallen, die durch eine meßbare Zeit getrennt sind. Die gesamte Emissionsdauer wurde zu etwa  $5 \times 10^{-4}$  Sek. bestimmt.

7. Aus 3. und 6. berechnet sich der beobachtete Maximal-effekt der X-Strahlen zu 0,26 g-cal pro Sekunde.

München, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 14. Juni 1906.)

**5. Über die Erregung  
statischer elektrischer Ladungen durch Wärme  
und Bestrahlung;<sup>1)</sup> von G. Melander.**

Das Problem der atmosphärischen Elektrizität gehört zu den ältesten auf dem Gebiete der elektrischen Forschung. Seit Franklins bekannten Versuchen im Jahre 1751 haben verschiedene Forscher gezeigt, daß nicht nur bei Gewitter, sondern auch bei heiterem Himmel ein normales elektrisches Feld über der Erdoberfläche existiert. Bei diesen Versuchen bediente man sich anfangs der Drachen, die bisweilen bedeutende Höhen erreichten und Elektrizität aus den Wolken ansammelten. Später hat man diese Versuche mit Luftballons ausgeführt und besonders Beobachtungen über die Ionisation der Luft angestellt. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Atmosphäre fast immer elektrisch geladen ist, und zwar bei normalem, schönem Wetter ist die Erde negativ und die Luft positiv elektrisch.

Daß ein Zusammenhang zwischen der Intensität der Sonnenstrahlung und den erdmagnetischen Erscheinungen bestehe, schien mir aus meinen Versuchen mit belichteten Magneten hervorzugehen. Es lag nun die Frage nahe, ob nicht die Sonnenstrahlung selbst die, wenngleich indirekte Ursache des Erdmagnetismus sei, d. h. ob nicht die Erdströme durch sie hervorgerufen wären.

Für die Untersuchung dieser Frage habe ich mir ein Quadrantenelektrometer vom Dolezalekschen<sup>2)</sup> Typus angeschafft.

---

1) Auszug eines am 19. Mai 1906 in Öfversigt af Finska Vet.-Soc. Förh. publizierten Berichtes.

2) F. Dolezalek, Zeitschr. f. Instrumentenk. 21. p. 345. 1901.

Dieses Elektrometer ist, wie bekannt, so empfindlich, daß bei Anwendung von genügend dünnen Quarzfäden ein Ausschlag bis zu 17 mm pro Millivolt erhalten werden kann. Fäden mit geringerem Durchmesser als 0,004 mm sind jedoch nicht zu empfehlen, da die Nadel infolge zu starker Luftreibung sich kriechend der Ruhelage nähert.

Die aus Papier mit dünnem Zinnüberzug in der Maxwellschen Form ausgeschnittene Nadel wurde bei meinen Versuchen durch eine Voltasche Becherbatterie auf 89 Volt geladen erhalten. Die Ladung wurde der Nadel durch den Aufhängedraht, einen durch Eintauchen in eine Chlormagnesiumlösung hygroskopisch und also leitend gemachten Quarzfaden, zugeführt. Das eine Quadrantenpaar wurde durch Verbindung mit der Erde dauernd auf dem Potential Null gehalten. Das andere Quadrantenpaar war mit dem Versuchskörper durch eine isolierte Leitung verbunden. Als Versuchskörper habe ich ein kleines Messinggewicht verwendet, das an einem freihängenden isolierten Leitungsdraht aufgehängt war. Die Ladung eines Körpers kann man sehr einfach dadurch nachweisen, daß man denselben diesem Messinggewichte nähert und den Ausschlag des Elektrometers beobachtet. Das Zeichen der Ladung wurde auf gewöhnliche Weise bestimmt.

Da bei normalem, schönem Wetter die Luft positiv elektrisch, die Erde negativ geladen ist, schien es mir, wie schon gesagt, nötig zu untersuchen, welche Rolle die Sonnenstrahlung in bezug auf die elektrische Ladung der dieser Strahlung ausgesetzten Körper spielt.

Um diese Frage experimentell zu entscheiden, wurden verschiedene Stoffe der Sonnenstrahlung ausgesetzt. Dieselben wurden vor und nach der Bestrahlung auf ihre elektrische Ladung untersucht. Dabei hat es meine Aufmerksamkeit erregt, daß besonders ein Stück Paraffin und eine rohe Kautschukscheibe, die wenigstens ein Jahr im Dunkeln gelegen hatten, schon vor der direkten Bestrahlung stark negativ elektrisch geladen erschienen. Auch eine dem gewöhnlichen Tageslichte ausgesetzte Siegellackstange erwies sich vor der Bestrahlung schwach negativ elektrisch. Die Ladung einer alten Ebonitscheibe und einer Glasstange war beinahe unmerklich vor der Bestrahlung. Nach derselben wurden alle

diese Körper elektrisch. Das Paraffinstück, die Kautschukscheibe und die Siegelackstange wurden so stark negativ elektrisch, daß das Elektrometer einen Ausschlag außerhalb der Skala gab. Die Ebonitscheibe wurde schwach negativ, die Glasstange aber stark positiv elektrisch. Hierbei ist zu bemerken, daß die eine Hälfte dieser Glasstange mattgeschliffen, die andere glatt war. Beide Hälften erwiesen sich jedoch durch Bestrahlung positiv elektrisch geladen.

Meine Versuche, betreffend die Ladung der Metalle durch Bestrahlung, haben gezeigt, daß die Erregung statischer Elektrizität in Leitern auf diesem Wege, ebenso wie die Elektrisierung der Metalle durch Reibung, eine sehr delikate Operation ist. Das Metall muß ja mit irgend einem Isolator verbunden werden, und die Ladung des Isolators von derjenigen des Metalles zu unterscheiden, ist mit Schwierigkeiten verbunden. Einige Versuche, die ich mit Messingkugeln ausgeführt habe, zeigen jedoch deutlich, daß das Messing durch Erwärmung negativ elektrisch wird. Einige andere Metalle scheinen positive Ladungen zu erhalten. Überhaupt sind die statischen elektrischen Ladungen, die die Metalle beim Erwärmen erhalten, viel schwächer als die der Isolatoren. Absolute Messungen über diese elektrisierende Wirkung der Strahlen habe ich noch nicht ausgeführt. Jedenfalls geht aus den Versuchen schon so viel hervor, daß diese Wirkung der Bestrahlung als Maß der Energie der Strahlen gebraucht werden kann. Sie scheint sehr abhängig von der Bewölkung des Himmels zu sein. Die hierbei wirksamen Strahlen sind besonders im Sonnenlicht zu finden und gehen fast unbehindert durch Fensterglas.

Ich habe mich bemüht, eine Radioaktivität der bestrahlten Körper nachzuweisen. Die Versuche sind mit einem von „Société centrale des produits chimiques“ in Paris bestellten Elektroskop ausgeführt, das speziell für schnell auszuführende Untersuchungen von radioaktiven Körpern konstruiert ist. Die Empfindlichkeit dieses Apparates ist indessen für meine Zwecke nicht ausreichend. Versuche mit dem Elektrometer habe ich in dieser Hinsicht noch nicht ausgeführt.

Durch diese Versuche kann vielleicht die negative elektrische Ladung der Erde erklärt werden. Sie scheint eine

direkte Wirkung der Sonnenstrahlung zu sein. Daß diese Ladung durch Induktion eine entsprechende positive Ladung in den höheren Luftschichten hervorrufen kann, ist ja schon früher angenommen worden. Es läßt sich indessen mit Bestimmtheit zeigen, daß die normale atmosphärische Elektrizität während eines Jahres ein Maximum im Winter und ein Minimum im Sommer hat. Der Unterschied zwischen Sommer und Winter hat aber, wie allgemein angenommen, seinen Grund in dem verschiedenen Gehalt der Luft an Wasserdampf. Diese Annahme scheint besonders durch die an Orten mit verschiedenen klimatischen Bedingungen ausgeführten Beobachtungen bestätigt zu werden.

Die Beobachtungen des täglichen Ganges der Luftpolektrizität führen ja auch zu dem Schlusse, daß die Luftpolektrizität im allgemeinen den umgekehrten Gang wie die Temperatur und der Feuchtigkeitsgehalt der Luft aufweist.

Die Elektrizitätserregung durch Reibung ist in der That die älteste elektrische Erscheinung, die wir kennen. Die Frage, welche Körper durch Reiben positiv und welche negativ werden, ist jedoch noch nicht vollständig entschieden. Wir wissen, daß diese Erscheinung von dem stofflichen Unterschiede der Körper abhängt, oft auch von der Beschaffenheit der Oberfläche. Daher kann man bisweilen an der Art der erzeugten Elektrizität zweifeln. Verschiedene Forscher haben die Elektrizitätserreger in eine sogenannte Spannungsreihe geordnet, in welcher jeder vorhergehende Körper durch Reibung mit allen folgenden positiv, und jeder nachfolgende durch Reibung mit allen vorhergehenden negativ elektrisch wird. Diese Reihen stimmen nur im allgemeinen miteinander überein, aber nicht im einzelnen. Hieraus ist schon ersichtlich, daß andere Einflüsse, wie z. B. die Art der Oberfläche und besonders die Temperatur des Körpers, bedeutend einwirken müssen.

Man ist bis jetzt der Ansicht gewesen, daß ein Körper überhaupt nur durch Reibung oder andere mechanische Operationen statisch elektrisch geladen werden kann. Die thermoelektrischen Erscheinungen sowie die Pyroelektrizität der sogenannten hemimorphen Kristalle deuten jedoch darauf hin, daß die Temperatur bei der Ladung der Körper einen Ein-

fluß hat. Oben angeführte Versuche zeigen nun, daß nicht nur mechanische Energie, sondern auch strahlende Energie statische elektrische Ladungen erregen kann.

Bei meinem Besuche in München im Juli dieses Jahres habe ich meine Versuche mit Paraffin im Laboratorium des Hrn. Geheimrats Röntgen auf seine lebenswürdige Einladung wiederholt. Dabei hat es sich gezeigt, daß jedes Paraffinstück nach Bestrahlung mit Sonnenlicht ebenso wie bei meinen früheren Versuchen sich immer negativ geladen erwies.

Berlin, den 21. Juli 1906.

(Eingegangen 24. Juli 1906.)

**6. Beeinflussung einer Gegenkapazität  
durch Annäherung an Erde oder andere Leiter;  
von P. Drude †.**

(Auf Grund seiner hinterlassenen Beobachtungen veröffentlicht mit  
Genehmigung von Frau Prof. Drude durch J. S. Sachs.)

In seiner Arbeit „Elektrische Eigenschaften und Eigenschwingungen von Drahtspulen mit angehängten geraden Drähten oder Metallplatten“<sup>1)</sup> zeigte Drude, wie man für ein gekoppeltes System der drahtlosen Telegraphie eine der Antenne das Gleichgewicht haltende Gegenkapazität berechnen kann. Unter Benutzung dieser Drudeschen Arbeit hatte ich Apparate berechnet und Untersuchungen angestellt über den Einfluß der Erde bei der drahtlosen Telegraphie.<sup>2)</sup> Gegen die Resultate letzterer Arbeit wurden zunächst im Juli 1905 in einer Sitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von Hrn. Köpsel und dann im Januar 1906 von Hrn. Ament brieflich an P. Drude Bedenken geäußert, die auf folgendes hinausliefen: da die Resonanz zwischen Primär- und Sekundärkreis nach der zitierten Arbeit von Drude berechnet und nur einmal geprüft wurde, so wäre es nicht ausgeschlossen, daß je nach der Höhe über Erde die Resonanz mehr oder weniger gestört war, da doch die Berechnungen nur für reine Verhältnisse gelten; es wäre also möglich, daß das Resultat meiner Arbeit: „man telegraphiert um so besser, je höher man sich über Erde befindet“, dadurch beeinträchtigt, wenn nicht ganz falsch ist.

Drude wollte daraufhin sofort die betreffenden Untersuchungen selbst in Angriff nehmen, war jedoch von vornherein überzeugt, daß es ihm gelingen würde, die Einwände zu entkräften. Anderweitige Inanspruchnahme vereitelte jedoch sein Vorhaben, so daß er erst Mitte Juni d. J. dazu kam, die Versuche anzustellen. Sein jäher Tod ließ ihn diese, an die er augenscheinlich noch andere anknüpfen wollte, nicht

1) P. Drude, *Ann. d. Phys.* 11. p. 957. 1903.

2) J. S. Sachs, *Ann. d. Phys.* 18. p. 348. 1905.

zu Ende führen. Immerhin sind sie soweit gediehen, daß er sich berechtigt fühlte in seinem Tagebuche wörtlich zu schreiben: „Letzte Woche habe ich gefunden (durch Versuche auch im Garten), daß *die Resultate der Arbeit Sachs' nicht dadurch merklich gestört sind, daß, falls die Gegenplatte verschiedene Höhe über dem Erdboden hat, die Resonanz eine andere ist. Denn sie ist davon nahezu unabhängig. Einfluß der Erde auf Resonanz ist erst vorhanden, falls Platte näher als 50 cm an Erde kam.*“ Wie Drude dabei verfahren ist und wie sich die einzelnen Ablesungen gestalten, soll auf Grund seines Beobachtungsjournals im folgenden wiedergegeben werden.

Das Verfahren ist das nämliche wie in der früheren Arbeit: „Zur Konstruktion von Teslatransformatoren, Schwingungsdauer und Selbstinduktion von Drahtspulen“.<sup>1)</sup> Von einem Kreise mit verstellbarer Kapazität wird der zu untersuchende Stromkreis erregt und mittels einer angelegten Vakuumröhre die Stellung des Kondensators abgelesen, bei welcher die Lampe am hellsten leuchtet. In dieser Stellung des Kondensators ist Resonanz zwischen den beiden Kreisen vorhanden.<sup>2)</sup>

Verwendet wurde ein Primärkreis von 18 cm und ein Sekundärkreis mit zwei Kegelantennen, von denen die untere 3 cm über dem Fußboden stand. Die Koppelung war eine sehr schwache, indem die Spule des Sekundärkreises 10 cm über bez. unter dem Erreger stark exzentrisch angebracht wurde. Als Empfänger diente abwechselnd eine Warburgröhre bez. Heliumröhren mit und ohne Elektroden. Die Röhren wurden in verschiedene Entfernungen an die Antenne herangebracht (bis zu 18 cm), zum Teil auch an die die Antenne ersetzende Gegenkapazität. Es ergab sich hierbei die gleiche Resonanzeinstellung, unabhängig davon, ob man die Röhre an die obere Antenne oder an die Gegenkapazität hielt und unabhängig von der angewendeten Röhre selbst. Ihrer Leuchtkraft nach war die Warburgröhre<sup>3)</sup> die beste.

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 9. p. 294. 1902.

2) Vgl. übrigens hierzu p. 296 und Anm. 1 auf p. 296 obiger Arbeit.

3) Unter Warburgröhre ist eine solche Vakuumröhre zu verstehen, welche nach der Warburgschen elektrolytischen Methode eingeführtes Natrium enthält und nur eine Elektrode besitzt (Ann. d. Phys. 15. p. 717. 1904).



Die Resultate sind ein Mittel aus vier Ablesungen und entsprechen der Resonanzeinstellung des Kondensators.

### I. Versuche im Zimmer.

Zunächst werden heiderseits Antennen angebracht. Je nach der Entfernung der Röhre von der Antenne sind die Resonanzstellungen

$$d = 3,49; 3,48; 3,49; 3,46.$$

Unter die untere Antenne wurde eine Zinkblechtafel von  $40^2 \text{ cm}^2$  gelegt.

Ohne Tafel	Mit Tafel
$d = 3,46$	3,42
3,45	3,42

Die Tafel wird mittels Drahtes an die Gasleitung angeschlossen

3,43	3,44
------	------

Die Tafel wird parallel zur Antenne in 4 cm Abstand davon vertikal aufgestellt

—	3,36
---	------

Ein Kupferdraht (1 mm dick) wird parallel zu beiden Antennen derart geführt, daß er oben und unten 55 cm von der Antenne absteht und an einer horizontalen Zinkplatte endigt.

Mit Draht	Ohne Draht
3,20	3,45

Durch einen Draht ändert sich also die Resonanzkapazität um  $7\frac{1}{3} \text{ Proz.}$

Nun wurde die untere Antenne durch eine  $40^2 \text{ cm}^2$  große Platte (im nachfolgenden stets mit I bezeichnet) ersetzt und mittels eines 10 cm langen Drahtes an die Spule des Sekundärkreises befestigt.<sup>1)</sup> Eine andere gleichgroße Platte (II) wurde zur Annäherung an I benutzt.

1. Platte I horizontal . . . . .  $d = 3,2$
2. „ II darunter bis auf 5 cm genähert, aber  
nur teilweise darunterliegend . . . . .  $d = 3,08$
3. Platte I wie sub 1. und 2., ohne Platte II . . .  $d = 3,17$

1) Eine Berechnung der Platte, sowie der übrigen Apparate ist nicht vorhanden.

4. Platte I horizontal ohne Platte II:
 

Eigener Körper weit weg . . . . .	$d = 3,20$
" " 20 cm heran . . . . .	$d = 3,11$
" " weit weg . . . . .	$d = 3,21$
5. Platte I wie sub 4. (lag bisher auf einem Holztisch mit Eisenfuß), auf einen Holzklotz gelegt  $d = 3,27$
6. Platte I wie sub 5., 6 cm tiefer gestellt . . .  $d = 3,31$
7. Platte I wie sub 5., 70 cm über Fußboden:
 

Eigener Körper weit weg . . . . .	$d = 3,29$
" " heran . . . . .	$d = 3,16$
" " weit weg . . . . .	$d = 3,29$
8. Platte I wie sub 7., Platte II auf einem Holzschemel, 18 cm parallel darunter, Körper immer
 

weit weg . . . . .	$d = 3,29$
Platte II an Gasleitung angeschlossen . . . .	$d = 3,39$
Erdverbindung der Platte II weg . . . . .	$d = 3,30$
do. hergestellt . . . . .	$d = 3,37$
do. weg . . . . .	$d = 3,29$
do. hergestellt . . . . .	$d = 3,42$
Platte II ganz weg . . . . .	$d = 3,30$

Durch mehrmalige Versuche sowohl an der oberen Antenne wie an der Platte wurde festgestellt, daß die *Vakuumröhren* viel schwächer aufleuchten, wenn Platte II mit Erde verbunden ist, als ohne diese Verbindung.

9. Platte I wie sub 7., Platte II auf Holz, 10 cm
 

darunter ohne Erdung . . . . .	$d = 3,28$
Mit Erdung . . . . .	$d = 3,46$
do. . . . .	$d = 3,50$
do. . . . .	$d = 3,47$
Ohne Erdung . . . . .	$d = 3,29$
Erdung an Gas und Wasserleitung . . . . .	$d = 3,53$

Bei Erdung ist die Annäherung der Röhre bis auf 10 cm nötig, ohne Erdung genügt die Entfernung von 18 cm.

10. Platte I wie sub 7., Platte II auf Holz, 4 cm von
 

Platte I entfernt, ohne Erdung . . . . .	$d = 3,25$
Mit Erdung an Gas- und Wasserleitung . . .	$d = 3,62$
do. an Wasserleitung allein . . . . .	$d = 3,57$
do. an Gasleitung allein . . . . .	$d = 3,53$
Ohne Erdung . . . . .	$d = 3,27$
Platte II ganz weg . . . . .	$d = 3,28$

Mit der Röhre läßt es sich auch beobachten, daß bei Anschluß der Platte II an Erde die Verteilung der elektrischen Kraft eine unsymmetrische ist, symmetrisch aber ohne Erdung.<sup>1)</sup>

## 11. Platte I wie sub 7.:

- a) Platte II 3 cm von I entfernt und 20 cm seitlich verschoben, ohne Erdung . . . . .  $d = 3,11$   
 Mit Erdung an Gasleitung . . . . .  $d = 3,29$   
 b) Ohne Platte II . . . . .  $d = 3,26$   
 Mit Platte II, 19 cm darunter an Wasserleitung geerdet . . . . .  $d = 3,09$   
 Mit Platte II ohne Erdung . . . . .  $d = 3,28$   
 „ geerdet . . . . .  $d = 3,13$   
 Platte II um 20 cm seitlich verschoben . . . . .  $d = 3,18$   
 „ II um 40 cm do. . . . .  $d = 3,24$   
 „ II ganz weg . . . . .  $d = 3,30$

## 12. Platte I wie sub 7.:

- Ohne Platte II . . . . .  $d = 3,30$   
 Platte II 10 cm darunter auf Holz . . . . .  $d = 3,28$   
 do. geerdet . . . . .  $d = 2,92$   
 do. isoliert . . . . .  $d = 3,26$

## 13. Platte I wie sub 7.:

- Platte II 10 cm darunter, isoliert und mit 4 m langem Kabel verbunden . . . . .  $d = 3,10$   
 Kabel an große Zinktafel gelegt (letztere in 3 m Entfernung), Tafel vertikal . . . . .  $d = 2,83$   
 Tafel horizontal . . . . .  $d = 2,84$   
 Kabel der Wasserleitung . . . . .  $d = 2,82$   
 Kabel weg . . . . .  $d = 3,29$

Das Aufleuchten der Röhre wird nur bei Erdung des Kabels schwächer.

## 14. Platte I wie sub 7., darunter eine Platte III

- (100 × 166 cm), auf Holz, 15 cm unter I . . . . .  $d = 3,07$   
 Platte III an Wasserleitung . . . . .  $d = 3,07$   
 „ III an Gasleitung . . . . .  $d = 3,07$

Die Lampe leuchtet gleichstark in allen Fällen. Hier hat also Erdung keinen Einfluß.

1) Darüber, wie diese Feststellung erfolgt ist, finde ich in den Notizen keinen Hinweis, vermutlich so, wie die Demonstration der Oberschwingungen an Spulen (P. Drude, Ann. d. Phys. 9. p. 334. 1902).

## 15. Platte I wie sub 7.:

Allein, horizontal . . . . .	$d = 3,32$
„ vertikal . . . . .	$d = 3,31$
„ horizontal . . . . .	$d = 3,34$
Mit Pl. III seitlich, auf 40 cm herangeschoben	$d = 3,23$
Mit Platte III wie vorher, geerdet . . . .	$d = 3,23$
Mit Platte III auf 30 cm genähert (an Pl. I auf 2 cm herangeschoben) . . . . .	$d = 2,98$
Mit Platte III wie vorher, geerdet . . . .	$d = 2,98$

*Die Röhre leuchtet ebenso stark bei Erdung, wie ohne Erdung  
oder mit Platte I allein.*

16. Platte I 65 cm über Fußboden, horizontal; Pl. III  
auf Fußboden, unter Platte I.:

Platte III ohne Erdung . . . . .	$d = 3,86$
„ III geerdet an Wasserleitung . . . .	$d = 3,37$
„ III „ Gasleitung . . . . .	$d = 3,34$

## 17. Platte I wie sub 16.:

Platte III auf Fußboden, isoliert . . . . .	$d = 3,36$
„ III 30 cm über Fußboden, isoliert . . .	$d = 3,30$
„ III do. , geerdet . . . . .	$d = 3,30$
„ III do. , do. . . . .	$d = 3,29$

## II. Versuche im Garten.

Sonnenschein, Funkenstrecke im Schatten.

## 18. Platte I 42 cm über gespritztem Rasen (feucht):

„ I horizontal . . . . .	$d = 3,09$
„ I vertikal (mit einer Spitze auf Erde gestützt) . . . . .	$d = 2,70$
Platte I vertikal (durch Holz isoliert, 2 cm vom Erdboden) . . . . .	$d = 2,88$
Platte I 42 cm über Erde, horizontal . . . .	$d = 3,12^1)$
„ I 65 cm do. , do. . . . .	$d = 3,14^1)$
„ I 75 cm do. , do. . . . .	$d = 3,14$
„ I 42 cm do. , do. . . . .	$d = 3,11^1)$

*Beim Anliegen der Platte I an Erde ist das Aufleuchten  
der Röhre etwas schwächer.*

Soweit können die im Journal enthaltenen Versuche wieder-  
gegeben werden. Es folgen noch einige Vorversuche mit  
Geber und Empfänger (wahrscheinlich mit je zwei gekoppelten  
Systemen), die darauf hindeuten, daß Prof. Drude die Absicht

1) Mittelwerte aus je zwölf Ablesungen.

hatte, seine Versuche noch weiter auf andere Punkte auszu-  
dehnen. Daß er aber seine Versuche nach einer Richtung  
hin als abgeschlossen angesehen hat, ist aus dem vorweg ge-  
nommenen Resultat (p. 124) ersichtlich.

Die Versuche im Garten sind leicht übersichtlich, die im  
Zimmer aufgenommenen habe ich in der Hauptsache in nach-  
stehender Tabelle zusammengestellt.

Resonanzstellung ( $d=$ ) des verstellbaren Kondensators am Erregerkreise.

Mit Gegen- gewicht allein (Platte I)	Eine Metall- platte dar- unter, isoliert (Pl. II od. III)	Die gleiche Platte ge- erdet	Entfernung zwischen Platte I und II bzw. III
3,30	3,30	3,39	18 cm
—	3,29	3,49	10 „
3,28	3,26	3,57	4 „
3,28	3,28	3,11	19 „
3,30	3,27	2,92	10 „
3,29	3,10	2,82	10 „
3,29	2,84	—	10 „
3,29	3,07	3,07	15 „
3,34	3,36	3,36	65 „
—	3,30	3,30	30 „

Mit Platte II 40<sup>3</sup> cm<sup>3</sup>

Platte II an Kabel angeschlossen

Platte II an Kabel und letzteres  
an große Pl. III angeschlossen

Platte III (1 × 1,66 m)

Platte III

„ III

Es fällt hierbei auf, daß, während bei den ersten drei  
Reihen die Erdung der Platte II eine Verminderung der Reso-  
nanzkapazität ( $d$  wird größer) verursacht, die gleiche Ursache  
später eine Erhöhung der Resonanzkapazität nach sich zieht.  
Zugleich ist auch in den ersten drei Reihen der Einfluß der  
ungeerdeten Platte sehr gering, bei den späteren Versuchen  
wird er viel merkbarer. Worauf dieser scheinbare Widerspruch  
zurückzuführen ist, konnte ich an Hand des Journals nicht  
feststellen. Vermutlich wurde plötzlich die Anordnung der  
Versuche irgendwie geändert, ohne daß eine diesbezügliche  
Notiz erfolgt ist.

Für die Beurteilung der Hauptresultate ist aber dieser  
Widerspruch belanglos. Selbst eine verhältnismäßig so große  
Kapazität wie die der großen Platte (100 × 166 cm) beein-

trächtigt die Resonanz des Gebildes von einer bestimmten Entfernung an überhaupt nicht, die Gartenversuche bestätigen das von Prof. Drude niedergelegte Resultat noch mehr. Äußerst interessant erscheint mir die Feststellung der übrigen bekannten Tatsache, daß *durch Annäherung an Erde die Intensität der Schwingung kleiner wird* und die m. W. zuerst experimentell festgestellte Beobachtung, daß bei *Erdung der Platte II die Verteilung der elektrischen Kraft eine unsymmetrische wird*.

Diese Versuche dürften die Einwände der Herren Köpsel und Ament widerlegt haben. Sie sind aber für die Beurteilung der Rolle, die die Erde bei Übertragung von elektrischen Schwingungen spielt, von noch größerer Wichtigkeit durch die zwei zuletzt erwähnten Beobachtungen, denn sie geben Andeutungen nach der Richtung, *warum* die Resultate der Übertragung bei Annäherung an Erde schwächer werden.

Die Probleme der drahtlosen Telegraphie haben bekanntlich Prof. Drude in höchstem Grade interessiert. Noch kurz vor seinem Tode kündigte er in seiner Antrittsrede in der Akademie der Wissenschaften weitere Forschungen nach dieser Richtung an. Die Rolle, welche der Erde bei Übertragung von Schwingungen zukommt, gehört mit zu diesen, zurzeit noch sehr umstrittenen Punkten, denen Drude seine Aufmerksamkeit zugewendet und die er zuerst aus dem Gebiete der gewissermaßen metaphysischen Spekulation zur Höhe eines Experimentes erhoben hat. Möge sein Beispiel Anregung dazu geben, diese wissenschaftlich wie praktisch gleich wichtige Frage definitiv zu lösen, die um so interessanter ist, als nach der neuesten Publikation von Marconi<sup>1)</sup> das Verhalten der Erde bei *langen* Wellen ein ganz anderes zu sein scheint, wie das von mir in der zitierten Arbeit gefundene.

1) G. Marconi, Proc. Roy. Soc. 77. p. 411. 1906.

(Eingegangen 8. August 1906.)

## 7. Über absolute Messungen der Schallintensität; von W. Zernov.

(Erste Mitteilung.)

Für die absolute Messung der Schallintensität wurden bisher folgende vier Methoden vorgeschlagen:

1. *Die Rayleighsche Scheibe*<sup>1)</sup>, welche die lebendige Kraft der Schallschwingungen der Luft direkt zu messen gestattet; die Theorie der Methode wurde von W. König<sup>2)</sup> gegeben.

2. *Druckkräfte der Schallwellen*, deren Theorie von Lord Rayleigh<sup>3)</sup> entwickelt wurde, und welche für absolute Messungen von Altberg<sup>4)</sup> verwendet wurden, erlauben aus dem Überdruck an einer reflektierenden Wand die lebendige Kraft der auffallenden Schallwelle zu bestimmen.

3. *Die refraktometrische Methode* von Toepler und Boltzmann<sup>5)</sup> gibt die Möglichkeit, die Amplitude der periodischen Dichtigkeitsänderungen der Luft in einem Schwingungsknoten zu messen; die Methode wurde von Raps<sup>6)</sup> verfeinert.

4. *Das Wiensche Vibrationsmanometer*<sup>7)</sup> mißt die Amplitude der periodischen Schwankungen des Luftdruckes, welche die Schallwellen an einer reflektierenden Wand hervorrufen; die Methode wurde, etwas modifiziert, von Webster<sup>8)</sup> angewendet.

Die beiden ersten Methoden ermöglichen die absolute Messung der Schallintensität unabhängig von der Schwingungsform der zu messenden Schallwelle, während die beiden letzten Methoden ohne weiteres sich nur auf einfache Sinusschwingungen anwenden lassen.

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 14. p. 186. 1882; Scientific. Papers 2. p. 132.

2) W. König, Wied. Ann. 43. p. 43. 1891.

3) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (6) 10. p. 364. 1905.

4) W. Altberg, Ann. d. Phys. 11. p. 405. 1903.

5) A. Toepler u. L. Boltzmann, Pogg. Ann. 141. p. 321. 1870.

6) A. Raps, Wied. Ann. 50. p. 193. 1893.

7) M. Wien, Wied. Ann. 36. p. 835. 1889.

8) A. G. Webster, Phys. Rev. 16. p. 248. 1903.



Inwieweit die einzelnen Methoden übereinstimmende Resultate liefern, ist zurzeit eine offene Frage, da ein experimenteller Vergleich der Methoden bisher nicht gemacht worden ist und die ausgeführten absoluten Messungen auf anderen Wegen nicht kontrolliert wurden. Auf Veranlassung von Prof. Dr. P. Lebedew habe ich diese Lücke auszufüllen versucht; meine erste Mitteilung bezieht sich auf den Vergleich der Druckmessungen mit den Angaben des Wienschen Vibrationsmanometers.

### I. Die Versuchsanordnung und die Apparate.

Bei der Wahl der Versuchsanordnung wurde angestrebt, die Messungen mit möglichst intensiven Schallschwingungen auszuführen, da bei geringen Schallintensitäten die störenden Nebeneinflüsse, welchen namentlich der Druckapparat ausgesetzt ist, die Genauigkeit der Messungen stark beeinträchtigen können; es wurde deshalb die folgende Versuchsanordnung gewählt (Fig. 1): die Schallschwingungen, welche von dem Resonanzkasten einer elektromagnetisch erregten Stimmgabel  $S$  ausgehen, erzeugen in einem vertikalen Resonanzrohre  $R$  kräftige stehende Schwingungen. In der oberen Wand dieses Resonators sind zwei Öffnungen angebracht: die eine ist durch das Wiensche Vibrationsmanometer  $W$ , die andere durch den am Wagebalken hängenden Stempel des Druckapparates  $D$  geschlossen. Die Messungen werden mit beiden Apparaten *gleichzeitig* gemacht und die hieraus berechneten absoluten Schallintensitäten der stehenden Schwingung miteinander verglichen.

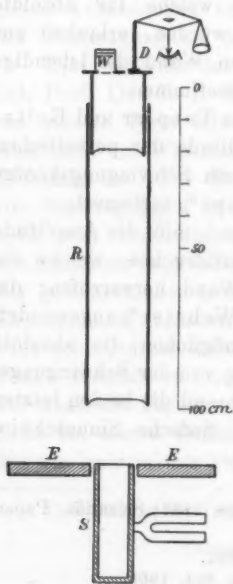


Fig. 1.

1. Als *Schallquelle* diente die Mündung des Resonanzkastens einer Stimmgabel  $U_{t_3}$  (512 einf. Schw. pro Sek.), welche

durch einen Schlitz getrennt in der Ebene eines horizontalen Holzschirmes  $E$  liegt (vgl. Fig. 1). Da bei der elektromagnetischen Erregung der Gabel ein Platinkontaktunterbrecher bei stärkeren Strömen ungenügend funktioniert, so wurde ein Quecksilberstrahlтурbinenunterbrecher  $T$  verwendet, welcher seinerseits durch eine andere, mit einem Laufgewichte  $L$  versehene Regulierstimmgabel  $R$  nach der Methode von Lebedew<sup>1)</sup> synchronisiert wurde. Das Schaltungsschema ist aus Fig. 2 ersichtlich; die Regulierstimmgabel  $R$ , welche 256 einfache Schwingungen pro Sek. macht und von einem Akkumulator  $A$

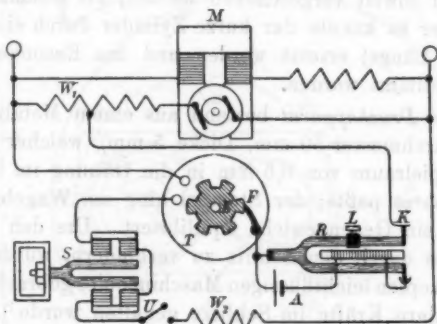


Fig. 2.

elektromagnetisch getrieben wird, schließt einen Teil des im Ankerstromkreise des Nebenschlußmotors  $M$  liegenden Widerstandes  $W_1$  durch den Kontakt  $K$  kurz; dieser Kurzschluß wird durch eine Strahlfeder  $F$ , die auf dem sechszackigen eisernen Sterne  $E$  schleift, welcher auf der Turbinenachse sitzt, während einer jeden vollen Schwingung der Regulierstimmgabel einmal unterbrochen, wodurch die Umdrehung der Turbinenachse mit der Reguliergabel synchronisiert wird<sup>2)</sup> (vgl. Näheres bei P. Lebedew, l. c.). Der Kranz des Turbinenunterbrechers besteht aus zwölf Zähnen und gibt die erforderliche Unter-

1) P. Lebedew, Wied. Ann. 59. p. 118. 1896.

2) Um einen gleichmäßigen Gang des Motors zu erzielen, ist auf der Achse desselben ein genügend großer Windflügel angebracht.

brechungszahl für die als Schallquelle dienende Gabel  $S$ . Durch Verstellen der Laufgewichte der Reguliergabel kann dieselbe auf die maximale Erregung der Gabel  $S$  eingestimmt werden. Der Erregerstrom wird auf dem Leitungsnetze (110 Volt Gleichstrom) entnommen, durch den Widerstand  $W$ , reguliert und durch den Schlüssel  $U$  unterbrochen.

2. Das Resonatorrohr war aus 3 mm starkem Zinkblech gefertigt und hatte 16,3 cm Durchmesser. Der den Boden tragende Teil hatte eine Länge von ca. 20 cm; über ihn konnte entweder ein kurzer, ca. 25 cm langer Zylinder geschoben werden und soweit vorgeschoben werden, bis Resonanz für  $\lambda/4$  eintrat; oder es konnte der kurze Zylinder durch einen langen (ca. 90 cm Länge) ersetzt werden und das Resonanzrohr auf  $3\lambda/4$  abgestimmt werden.

3. Der Druckapparat bestand aus einem Metallstempel  $P$  (Fig. 3) (Durchmesser 50 mm, Dicke 5 mm), welcher mit einem geringen Spielraum von 0,5 mm in die Öffnung im Boden des Resonanzrohres paßte; der Stempel hing am Wagebalken und war durch ein Gegengewicht äquilibrirt. Um den Ausgleich des Druckes durch den Schlitz zu verhindern, wurde in demselben ein Tropfen leichtflüssigen Maschinenöles gebracht, welches durch kapillare Kräfte im Schlitze gehalten wurde<sup>1)</sup>; um eine seitliche Verschiebung des Stempels, welche durch Kapillarkräfte des Öles hervorgebracht werden können, zu verhüten, waren auf dem Stempel drei Stifte angebracht, an welchen dünne Drähte  $D_1, D_2, D_3$  (Länge 10 cm, Dicke 0,1 mm) befestigt waren; durch geeignete Spannvorrichtungen wurde der Stempel in seiner zentralen Lage gehalten ohne daß seine kleinen vertikalen Verschiebungen hierdurch stark beeinflußt waren; diese letzteren wurden mit Spiegel und Skala gemessen: ein vertikaler Spiegel  $S_1$  war auf einem kleinen Dreifuß befestigt, der mit zwei Füßen auf dem Boden des Resonanzrohres und mit einem Fuß auf dem beweglichen Stempel stand — verschob sich der Stempel nach oben, so neigte sich entsprechend

1) Um eine Ausbreitung des Öles auf der unteren Fläche des Stempels  $P$  und der anliegenden Resonatorwand zu verhindern, wurden im geringen Abstände von dem Schlitz und zu diesem konzentrisch zwei Furchen  $F_1, F_1$  und  $F_2, F_2$  eingedreht.

der Spiegel. Um die Skala zu eichen, wurde ein Übergewicht von 0,01 g auf die Wagschale gelegt.

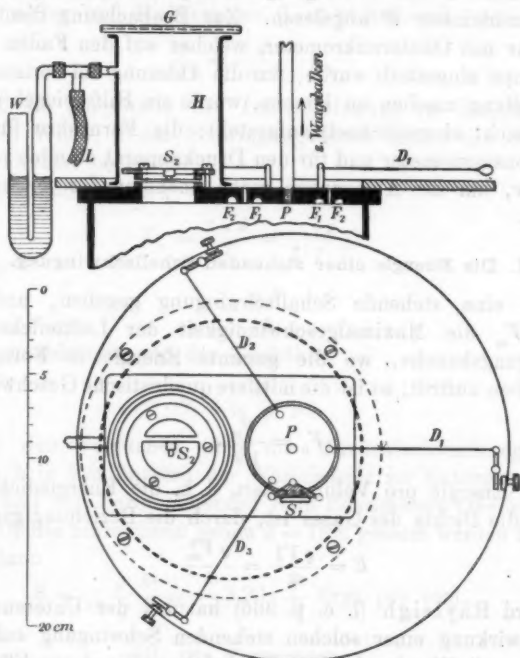


Fig. 3.

4. Das Wiensche Vibrationsmanometer bestand aus einer Grammophonglasmembran (Durchmesser 4 cm, Dicke 0,24 mm), deren Eigenschwingung sehr viel höher lag als die zu messende Schallschwingung; die Membran wurde zwischen zwei Gummiringe auf die Öffnung im Boden des Resonanzrohres (Fig. 3) gepreßt. Der kleine Planspiegel  $S_1$  ( $2 \times 2$  mm), war an einem geknickten Papierstreifen geklebt, dessen eines Ende auf die Mitte der Membran und das andere auf einen Querbalken befestigt waren. Über die Membran war eine Metallhülle  $H$  mit Glaswand  $G$  angebracht, welche mit einem Wassermanometer  $W$  und einem Gummischlauch  $L$  in Verbindung stand: um das Vibrationsmanometer auf konstante Druckdifferenzen zu eichen,

wurde durch Komprimieren oder Saugen mit dem Munde die erforderliche Druckdifferenz in der Hülle hergestellt und am Wassermanometer *W* abgelesen. Zur Beobachtung diente ein Fernrohr mit Okularmikrometer, welches auf den Faden einer Glühlampe eingestellt wurde; um die Ablesung bei horizontaler Rohrstellung machen zu können, wurde ein Hilfsspiegel (in der Fig. 3 nicht eingezeichnet) aufgestellt: die Fernrohre für das Vibrationsmanometer und für den Druckapparat standen nebeneinander, um die Ablesungen rasch nacheinander machen zu können.

## II. Die Energie einer stehenden Schallschwingung.

Ist eine stehende Schallschwingung gegeben, und bedeutet  $V_m$  die Maximalgeschwindigkeit der Luftteilchen im Schwingungsbauche, wo die gesamte Energie in Form der kinetischen auftritt, so ist die mittlere quadratische Geschwindigkeit  $V_0$

$$V_0 = \frac{V_m}{\sqrt{2}}$$

und die Energie pro Volumeinheit, d. h. die Energiedichte  $E$ , wenn  $\varrho$  die Dichte des Gases ist, durch die Beziehung gegeben

$$E = \frac{\varrho V_0^2}{2} = \frac{\varrho V_m^2}{4}.$$

Lord Rayleigh (l. c. p. 366) hat bei der Untersuchung der Einwirkung einer solchen stehenden Schwingung auf eine reflektierende Wand gefunden, daß auf diese Wand pro Flächeneinheit eine Kraft  $L$  ausgeübt wird, welche man als Druckkraft der Schallwellen bezeichnet; sie ist der Energiedichte  $E$  direkt proportional und hängt von dem Verhältnis  $\gamma$  der spezifischen Wärmen des Gases ab. Es ist

$$E = \frac{2L}{\gamma + 1}.$$

Bei dem oben beschriebenen Druckapparat wird der Druck in Gravitationseinheiten  $g$  g pro qcm gemessen. Setzen wir die Erdbeschleunigung  $g = 981 \text{ cm sec}^{-2}$  und  $\gamma = 1,41$ , so ist

$$(1) \quad E = \frac{2g \cdot q}{\gamma + 1} = 814 q \text{ Ergs pro ccm.}$$

Außer dem konstanten Überdrucke treten an der reflektierenden Wand noch periodische Druckschwankungen auf; das

Verhältnis der maximalen Druckschwankung  $p$  zum Atmosphärendruck  $P$  ist im Falle einer einfachen Sinusschwingung nach Toepler und Boltzmann (l. c. p. 343 und 344)

$$\frac{p}{P} = \frac{4\pi A}{c \cdot T} \cdot \gamma,$$

worin  $A$  die Amplitude der Luftschwingung im Knoten der stehenden Welle,  $T$  die Schwingungsdauer und  $c$  die Schallgeschwindigkeit bedeuten.

Berücksichtigen wir, daß hieraus

$$V_m = \frac{2\pi A}{T} = \frac{c p}{2 \cdot \gamma \cdot P}$$

und daß

$$c^2 = \frac{\gamma P}{\varrho},$$

so wird unabhängig von der Tonhöhe

$$E = \frac{p^2}{16 \cdot \gamma \cdot P}.$$

Bei den Versuchen wird die Maximalschwankung des Druckes  $h$  in Zentimetern der Wassersäule im Manometer gemessen und der Barometerstand  $B$  in Zentimetern Quecksilber (dessen Dichte hinreichend genau  $\delta = 13,6$  gesetzt werden kann). Es ist dann

$$(2) \quad E = \frac{g \cdot h^2}{16 \cdot \gamma \cdot \delta \cdot B} = 3,20 \cdot \frac{h^2}{B} \text{ Ergs pro ccm.}$$

### III. Die Vorversuche.

Die Konstanz der Schallintensität war bei den nachfolgenden Versuchen die Hauptbedingung; in dieser Beziehung hat sich der oben beschriebene synchronisierte Turbinenunterbrecher sehr viel besser bewährt als ein gewöhnlicher Platinkontakt, aber dennoch traten kleine unregelmäßige Intensitätsschwankungen ein, welchen das Wiensche Vibrationsmanometer sofort, der Druckapparat hingegen nur langsam folgte: dieses verschiedene Verhalten der Einstellungen beider Meßinstrumente wird von einer entsprechenden Unsicherheit in der Messung begleitet.

Der Erregerstrom der Stimmgabel konnte nicht über eine gewisse Stärke gesteigert werden, da bei sehr großen Amplituden die Tonhöhe der Stimmgabel sich merklich und rasch

mit der Erregerstromstärke verändert, eine Erscheinung, die bei schwingenden Stahllamellen von Kempf-Hartmann<sup>1)</sup> eingehend untersucht wurde.

Was die Messungen mit dem Druckapparat betrifft, so sei bemerkt, daß die Empfindlichkeit des Apparates im Laufe der Zeit sich durch Spannungsänderungen der Richtdrähte ( $D_1, D_2, D_3$ , Fig. 3) etwas ändert und bei jeder Messung deshalb neu bestimmt werden muß. Die Absperrung des Schlitzes durch leichtflüssiges Maschinenöl ist eine wesentliche Bedingung für die richtigen Angaben des Apparates: ist der Schlitz offen, so kann sich der Überdruck teilweise durch den kurzen Schlitz ausgleichen und die Messungen wesentlich beeinträchtigen.

Es hat bereits früher Dvořák<sup>2)</sup> gezeigt, daß man durch Wassermanometer den Überdruck im Knoten einer stehenden Schallschwingung nachweisen kann; es wurden deshalb auch zahlreiche Versuche gemacht, die auftretenden Druckkräfte mit einer Toeplerschen Libelle<sup>3)</sup> zu messen. Diese Versuche führten zu dem unerwarteten Ergebnisse, daß die Größe der Flüssigkeitsverschiebung wesentlich von der Beschaffenheit der Ränder und von Änderungen des Querschnittes des Zuleitungsrohres abhängen: durch diese Nebenumstände konnte nicht nur die Größe des gemessenen Überdruckes in weiten Grenzen, sondern selbst sein Vorzeichen verändert werden. Diese Beobachtungen lehren, daß man die Überdrucke in schwingenden Luftsäulen nicht durch einfache Flüssigkeitsmanometer messen kann.

Bei den Messungen mit dem Wienschen Vibrationsmanometer war darauf zu achten, daß die Abbildung des Glühlampenfadens auf dem Okularmikrometer durch Diffraktion an dem kleinen Spiegel nicht scharf, sondern auf ein Teilintervall verwaschen erscheint; bei den Messungen wurde deshalb die beobachtete Verbreiterung, welche die Schwingungsamplitude der Membran mißt, um einen Teilintervall vermindert.

Durch besondere Versuche wurde die Rückwirkung der Hülle  $H$  (Fig. 3) auf die Angaben des Vibrationsmanometers

1) R. Kempf-Hartmann, Ann. d. Phys. 13. p. 124. 1904.

2) V. Dvořák, Pogg. Ann. 157. p. 42. 1876.

3) A. Toepler, Wied. Ann. 56. p. 609. 1895.



untersucht: die Glasplatte  $G$  wurde abwechselnd entfernt und wieder auf die Hülle  $H$  gekittet — eine meßbare Änderung der Angaben des Vibrationsmanometers ließ sich jedoch nicht nachweisen.

#### IV. Absolute Messungen.

Bei den weiter folgenden absoluten Messungen wurde aus den rasch nacheinander folgenden Ablesungen sowohl des Wienschen Vibrationsmanometers als auch des Druckapparates und deren sofortiger Eichung die Energiedichte der im Resonanzrohr schwingenden Luftsäule berechnet und diese Größen miteinander verglichen.

Als Beispiel einer Messung möge hier das Protokoll einer Beobachtung angeführt werden.

##### A. Druckbeobachtungen.

Durchmesser des Stempels 5,0 cm.

Ablenkung bei Überlastung mit 0,01 g 28,5 Skt.

Ablenkung durch die Druckkraft der Schallwellen 30,2 Skt.

Es berechnet sich hieraus die Druckkraft der Schallwellen  $q$

$$q = 0,00054 \text{ g pro qcm,}$$

und die Energiedichte  $E$  der stehenden Schallschwingung nach (1)

$$E_1 = 0,439 \text{ Ergs pro ccm.}$$

##### B. Vibrationsmanometer.

Die Empfindlichkeit des Manometers beträgt 20 Skt. des Okularmikrometers für 3,42 cm Wasserdruck.

Barometerstand  $B = 73,4$  cm.

Verbreiterung des Lichtstreifens durch Schallschwingungen 18,5 Skt. des Okularmikrometers.

Hieraus berechnet sich die maximale Druckschwankung an der Manometermembran

$$h = 3,17 \text{ cm Wasser.}$$

Und daraus folgt nach (2)

$$E_2 = 0,436 \text{ Ergs pro ccm.}$$



Im folgenden ist aus den zahlreichen Serien unabhängiger Beobachtungen eine angeführt, um den Grad der Übereinstimmung beurteilen zu können.

Druckapparat	Vibrations- manometer	Verhältnis
$E_1$	$E_2$	$E_1/E_2$
0,447	0,436	1,03
0,499	0,510	0,98
0,484	0,510	0,95
0,470	0,484	0,97
0,448	0,460	0,97
0,473	0,484	0,98
0,455	0,460	0,99
0,439	0,436	1,01

Die übrigen Serien ergeben auch für verschiedene Intensitäten analoge Übereinstimmung sowohl bei dem kurzen ( $\lambda/4$ ) als auch bei dem langen ( $3\lambda/4$ ) Resonanzrohre. Durchschnittlich sind die Angaben des Druckapparates um ca. 2 Proz. kleiner als die des Vibrationsmanometers; diese Differenz läßt sich durch kleine systematische Ablesungsfehler bei den Messungen leicht erklären.

Das Ergebnis der Untersuchung kann in folgender Weise zusammengefaßt werden: die Druckkräfte der Schallwellen und die Druckschwankungen an einer reflektierenden Wand ergeben bei absoluten Schallintensitätsmessungen innerhalb 2 Proz. übereinstimmende Resultate.

Zum Schluß erlaube ich mir Hrn. Prof. Dr. P. Lebedew, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die Untersuchung ausgeführt wurde, sowie Hrn. Prof. Dr. A. Sokolow für die Apparate, welche er mir zur Verfügung stellte, meinen Dank auszusprechen.

Moskau, Physik. Inst. d. Univ., im Juli 1906.

(Eingegangen 21. Juli 1906.)

### 8. Über die Oberflächenspannung geschmolzenen Schwefels; von H. Zickendraht.

Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Schwefels ist 1847 zuerst von Frankenheim<sup>1)</sup> und 1877 von G. Pisati<sup>2)</sup> untersucht worden und zwar an Steighöhen in Kapillarröhren. Diese Methode leidet an dem Übelstande, daß der Randwinkel zwischen Schwefel und Glas nicht bekannt ist. Ferner würde bei Temperaturen über 160°, wo der Schwefel zu einer sehr klebrigen Flüssigkeit wird, die wirkliche Steighöhe erst nach sehr langer Zeit erreicht. Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, daß bei langsamem Steigen der Flüssigkeit im Kapillarrohre eine andere Konstante resultierte, wie beim schnellen Verlaufe dieses Vorganges. Im Anhang zu dieser Arbeit gebe ich einige Versuche, die in dieser Hinsicht angestellt worden sind.

Die Kenntnis des Randwinkels ist nun nicht notwendig bei der von Simon<sup>3)</sup> 1851 und später von Cantor<sup>4)</sup> 1892 verwendeten Methode des Maximaldruckes kleiner Gasblasen. Durch eine vertikal in die zu untersuchende Flüssigkeit eintauchende Röhre mit scharfem, horizontalem Rand wird ein Gasstrom langsam durchgeleitet und dabei der Druck in jeder sich eben loslösenden Blase an einem Manometer abgelesen. Nach der von Cantor entwickelten Theorie ist dann der so erhaltene Druck der Oberflächenspannung  $\alpha$  direkt proportional und zwar verwendete ich bei meinen Messungen die Formel

$$\alpha = \frac{r}{2} \cdot p,$$

wobei  $r$  den inneren Rohrradius und  $p$  den Maximaldruck der Blasen bedeutete.

1) M. Frankenheim, Pogg. Ann. 72. p. 210. 1847.

2) G. Pisati, Nuovo Cimento (III) 2. p. 154. 1877.

3) M. Simon, Ann. de chim et phys. (III. Serie) 32. p. 5. 1851.

4) M. Cantor, Wied. Ann. 47. p. 399. 1892; Ann. d. Phys. 7. p. 698. 1902.

## I. Die Apparate.

Der Schwefel, meist aus Schwefelkohlenstoff kristallisierter, (von C. F. Kahlbaum) wurde in Glas, Porzellan oder Quarzglasgefäßen geschmolzen, und in denselben von oben her mit Hilfe des vertikalen Schlittens eines Supports (wie er bei Drehbänken üblich), das Rohr an dem die Blasen entstehen sollten eingesenkt. Vom Luftkompressor, zwei tubulierten durch einen Schlauch verbundenen Flaschen mit Wasser, bez. vom Gasentwicklungsapparate her, gelangte das Gas nach einem T-Rohre, von wo aus eine Leitung durch eine Trockenröhre zum Blasenrohre, eine andere nach einem Manometer führte.

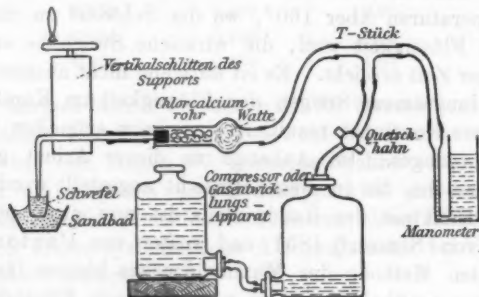


Fig. 1.

Durch einen hinter dem Kompressor angebrachten Quetschhahn mit Schraube konnte die Blasengeschwindigkeit fein reguliert werden.

Der Verlauf einer Beobachtungsreihe war nun im allgemeinen folgender: Der Schwefel wurde im Schmelzgefäße langsam erhitzt. Sowie die Verflüssigung des Schwefels begann, wurde das Thermometer oder Thermoelement und daneben das Blasenrohr mit Hilfe der Schraube vorsichtig eingesenkt. Der Moment der Berührung ist sehr genau am Emporsteigen des Schwefels am Glasrohre erkennbar. Nun ließ ich in passenden Zwischenräumen die Blasen sich bilden und las jedesmal am Manometer den Maximaldruck der Blase, am Thermometer die Temperatur des Schwefels in der Umgebung der entstehenden Blase und an der Uhr die Zeit ab.

So gewann ich gleichzeitig die Haltepunkte bei der Erwärmung und Abkühlung, auf die ich weiter unten zurückkommen werde.

Über die Blasenrohre noch kurz eine Notiz. Bei ihren Arbeiten über Kapillarkonstanten verwendeten die Herren Cantor, Feustel<sup>1)</sup> und Forch<sup>2)</sup> als Blasenrohr feine in Glas eingeschmolzene Platinröhrchen. Auch ich habe mit solchen Versuche angestellt und dabei die Beobachtung gemacht, daß eine frisch abgeschnittene dünnwandige Kapillare aus Glas einen weit schärferen Rand als Ansatzstelle für die Blasen bietet, wie dies bei Platinröhrchen zu erzielen möglich ist. Außerdem war bei der Messung der Rohrweite unter dem Mikroskope eine genaue Einstellung auf den inneren Rohrand nur bei scharfen Glaskanten möglich. Die verwendeten Röhren waren:

	Innerer Durchmesser
Glasrohr I . . . .	0,764 mm
Glasrohr II . . . .	0,672 „
Quarzrohr . . . .	0,646 „

Das Manometer, dessen Form aus Fig. 1 ersichtlich ist, bestand aus einem engen und einem weiten Schenkel, und zwar war das Verhältnis der Rohrquerschnitte

$$\frac{q}{Q} = 0,0069.$$

Wichtig ist bei solchen Manometern die gute Benetzung der Wand durch die Manometerflüssigkeit (hier ausgekochtes destilliertes Wasser). Eine häufig wiederholte Reinigung durch Chromsäure sicherte die gute Benetzung. Die Ablesung erfolgte an einer hinter dem engen Rohre angebrachten Zeiss'schen Millimeterteilung auf einem Spiegelglasstreifen. Bei den großen Verschiedenheiten, die sich im späteren Verlaufe der Messungen herausstellten, wurde von der anfänglich gewählten Mikroskopablesung abgesehen, und bloß noch auf  $\frac{1}{10}$  mm genau mit der Lupe abgelesen.

1) R. Feustel, Ann. d. Phys. 16. p. 71. 1905.

2) C. Forch, Ann. d. Phys. 17. p. 744. 1905.

## II. Die Versuche.

In der folgenden Tab. I sind zehn Versuchsreihen zusammengestellt, welche die Änderungen der Kapillarkonstante mit der Temperatur deutlich verfolgen lassen. Hierbei sind die Beobachtungen bei steigenden Temperaturen nach links, bei fallenden Temperaturen nach rechts gerückt.

Tabelle I.

Nr.	Ausgangstemp.		Minima von $\alpha$		Maxima von $\alpha$		Endtemp.	
	Temp. in ° C.	$\alpha$ in mg/mm	Temp. in ° C.	$\alpha_{\text{Min.}}$ in mg/mm	Temp. in ° C.	$\alpha_{\text{Max.}}$ in mg/mm	Temp. in ° C.	$\alpha$ in mg/mm
1	146	6,05	173	5,64	293	8,45	303	7,53
			187	6,32	236	12,68		
2	207	5,54	185	5,96	251	12,61	336	5,86
			150	5,63	240	8,23		
3	144	5,65	174	6,05	248	12,05	304	9,70
			157	5,95	243	10,56		
4	149	6,05	148	6,15	227	9,27	335	5,66
			161	5,75	221	11,78		
5	131	6,12					176	6,42
6	120	5,71	156	5,49			177	6,25
7	129	5,29	166	5,63			175	5,88
8	141	5,94	168	5,71			191	5,87
9	128	6,13	163	5,85	239	7,39	329	5,54
	128	6,33	150	6,13	215	9,65		
	126	6,10	183	6,00	260	9,68		
10			146	6,15	228	10,05		
	178	5,63			251	7,69	396	4,67
	127	6,53	188	6,17	262	8,32		
	133	6,27	163	6,12	217	8,77	400	4,69
	131	6,53	180	6,22	217	8,95		
	148	6,25	169	6,12	214	9,46	440	4,40
	195	6,62			226	8,72	497	4,59
			155	6,67	215	9,27		

Die Versuchsbedingungen in jedem Falle veranschaulicht  
Tab. II.

Tabelle II.

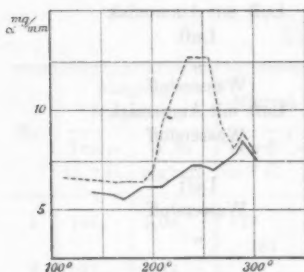
Nr.	Art des Schwefels	Gas, aus dem die Blasen bestanden
1	kristallisiert	Luft mit Ammoniak
2	modifiziert <sup>1)</sup>	Luft
3	"	"
4	kristallisiert	Wasserstoff
5	"	Luft mit Ammoniak
6	"	Wasserstoff
7	"	"
8	"	Luft
9	mod. (mit CS <sub>2</sub> )	Wasserstoff
10	krist.-mod.	"

Die Versuchsreihe 1 ist besonders charakteristisch. In einem Sandbade wurde der Porzellantiegel mit kristallisiertem Schwefel vorsichtig erhitzt bis der Schmelzpunkt überschritten war, sodann mit Glasrohr Nr. II die Blasen erzeugt. Die Luft, welche vom Kompressor herkam, enthielt etwas Ammoniak. Dies war so bewerkstelligt worden, daß in die Kugel der Trockenröhre Watte mit konzentrierter Ammoniaklösung gebracht wurde. Beim Schmelzen kristallisierten Schwefels bemerkte ich immer etwa bei 160° eine starke Blasenbildung in der braunen klebrigen Flüssigkeit; diese Blasen sind von mehreren Forschern beobachtet worden und sollen aus schwefliger Säure bestehen. Bei meinen Versuchen machte sich auch häufig ein starker Geruch nach Schwefelkohlenstoff geltend, den ich wohl Einschlüssen von Mutterlauge in den Kristallen zuschreiben darf. Überhaupt habe ich vergeblich versucht, diese Spuren von CS<sub>2</sub> aus dem kristallisierten Schwefel zu entfernen. Längeres Stehenlassen über Schwefelsäure unter der Luftpumpenglocke oder auch feines Pulverisieren hatte nicht den gewünschten Erfolg.

1) Modifiziert nenne ich Schwefel, der wenigstens einmal geschmolzen worden war.

In Fig. 2 ist der Verlauf der Werte von  $\alpha$  graphisch dargestellt und zwar habe ich die Temperaturen als Abszissen, die zugehörigen Werte der Oberflächenspannung als Ordinaten abgetragen.

Wir bemerken zunächst (bei der stark gezogenen Kurve) ein Fallen der Werte von  $\alpha$  bis zu dem Minimum bei 173°



— steigende Temperatur  
 - - - - - fallende „

Fig. 2. Nr. 1. Kristallisierter Schwefel.

(vgl. Tab. I, 1), dann ein langsames Steigen bis zu dem Maximalwerte 8,45 mg/mm bei 293°; bei fallenden Temperaturen aber haben wir ein gänzlich neues Kurvenbild: Starker Anstieg des Wertes von  $\alpha$  bis 12,68 mg/mm, ebenso starker Fall mit einem Minimum von 6,32 mg/mm bei 187° und von da an wieder langsame Zunahme der Werte. Das gleiche Bild, wenn auch mit veränderten Zahlenwerten, repräsentieren alle folgenden Versuchsreihen.

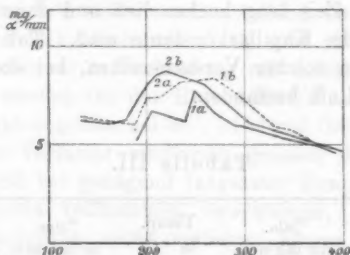
Die Abweichungen der einzelnen Messungen voneinander waren oft ziemlich beträchtlich und es ist nicht möglich gewesen, größere Übereinstimmung der gemessenen  $\alpha$  bei gleichen Temperaturen zu erzielen. Dabei darf nicht vergessen werden, wie groß die Empfindlichkeit der Oberflächenspannung gegen Spuren von Verunreinigungen der Substanz ist. Ferner kann auch ein Teil der Unregelmäßigkeiten dadurch erklärt werden, daß der geschmolzene Schwefel nicht überall homogen war. Durch Rühren hätte diesem Übelstande wohl abgeholfen werden können, aber bei der dickflüssigen Konsistenz des Präparates über 160° war das Rühren deshalb ausgeschlossen, weil der untere Rand des Blasenrohres verschieden tief in den Schwefel eingetaucht und so der Maximaldruck beträchtliche Schwankungen erlitten hätte. Wenn also die Werte der Oberflächenspannung bis jetzt nicht als Konstanten anzusprechen sind, so ist doch der allgemeine Verlauf derselben deutlich ermittelt:

1. Vom Schmelzpunkt bis 160° allmähliche Abnahme von  $\alpha$  bis zum Minimalwerte von, rund 6 mg/mm bei 160°.

2. Von  $160^{\circ}$  an starker Anstieg bis etwa  $250^{\circ}$ , wo  $\alpha = 12$  mg/mm.

3. Vom Maximum bei  $250^{\circ}$  bis gegen  $300^{\circ}$  starker Abfall von  $\alpha$  auf Werte von der Ordnung 6 mg/mm.

4. Über  $300^{\circ}$  allmähliche Abnahme von  $\alpha$  bis zu 4,5 mg/mm beim Siedepunkt des Schwefels.



— steigende Temperatur, ---- fallende Temperatur.

Nr. 10. 1a kristallisierter Schwefel.

1b derselbe bei fallender Temperatur.

2a „ bei steigender „

2b „ Maximum bei fallender Temperatur.

Fig. 3.

Fig. 3 verdeutlicht hauptsächlich diesen zuletzt betrachteten Verlauf. Vgl. auch Tab. I, Nr. 9 und 10.

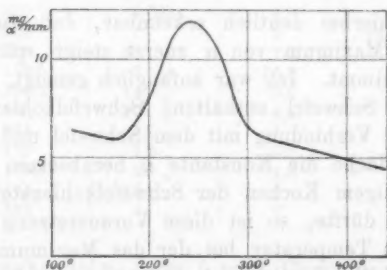


Fig. 4. Schematischer Verlauf von  $\alpha$  für modifizierten Schwefel.

Schematisch wäre der in Fig. 4 wiedergegebene Verlauf charakteristisch. Ferner wäre noch hervorzuheben, daß frisch kristallisierter Schwefel ( $\alpha$ -Schwefel) nie diesen starken Anstieg



zeigte (vgl. Nr. 1, Tab. I), sondern immer mit seinem Maximalwerte weit unter  $\alpha = 12$  mg/mm blieb. Im übrigen ist aber die Kurve gleichgestaltet wie umstehendes Schema für modifizierten Schwefel.

Ich habe auch den Einfluß längeren oder kürzeren Kochens auf den Schwefel untersucht, indem ich ihn im Porzellantiegel eine bestimmte Zeit lang kochen ließ und dann mit fallenden Temperaturen die Kapillarkonstante maß. Tab. III gibt eine Übersicht zweier solcher Versuchsreihen, bei denen die Blasen aus trockener Luft bestanden.

Tabelle III.

Nr.	Temp. in °C.	$\alpha_{\text{Min.}}$ in mg/mm	Temp. in °C.	$\alpha_{\text{Max.}}$ in mg/mm	Dauer des Kochens
1	166	6,02	243	8,87	$\frac{1}{4}$ Std.
2	166	6,10	232	12,03	$\frac{3}{4}$ „
3	169	6,15	211	9,28	$1\frac{1}{2}$ „
4	154	5,96	210	9,48	$2\frac{1}{2}$ „
5	195	6,12	237	10,77	$\frac{1}{4}$ „
6	146	6,12	261	11,08	$\frac{3}{4}$ „
7	163	6,28	203	9,30	$2\frac{1}{4}$ „

Es ist hierbei deutlich erkennbar, daß durch längeres Kochen das Maximum von  $\alpha$  zuerst steigt später aber beträchtlich abnimmt. Ich war anfänglich geneigt, anzunehmen, daß der im Schwefel enthaltene Schwefelkohlenstoff durch Bildung einer Verbindung mit dem Schwefel und Ausbreitung an der Oberfläche die Konstante  $\alpha$  herabsetzen könne. Da bei  $2\frac{1}{2}$  stündigem Kochen der Schwefelkohlenstoff aber wohl entfernt sein dürfte, so ist diese Voraussetzung nicht anzunehmen. Die Temperatur bei der das Maximum eintritt, ist recht beträchtlichen Schwankungen unterworfen und zwar scheint das Maximum, wie aus obiger Tab. III und auch aus Tab. I Nr. 9 und 10 ersichtlich, bei längerem Kochen schon bei niedrigeren Temperaturen einzutreten.

## III. Die beobachteten Haltepunkte.

Der erste Beobachter der Haltepunkte des Schwefels war Frankenheim<sup>1)</sup> und zwar will er als den wichtigsten den Haltepunkt zwischen 250° und 260° (den „Frankenheimschen Punkt“) beobachtet haben. Keinem der späteren Forscher ist es gelungen, diesen Haltepunkt zum zweiten Male nachzuweisen. Eine Literaturzusammenstellung über diese Untersuchungen (Deville, Schaum u. a.) gibt A. Smith.<sup>2)</sup> Mit einem Thermolement in Verbindung mit selbstregistrierendem Galvanometer wurden von den Herren Hoffmann und Rothe<sup>3)</sup> drei Haltepunkte ungefähr bei 96°, 115° und 160° nachgewiesen. Die genannten Verfasser studierten genauer den Punkt 160° und fanden, daß bei genügend langsamer Temperaturänderung dieser Haltepunkt vollkommen verschwinde, daß also eine Modifikationsänderung nicht vorliegen könne. Die folgende Tabelle soll die Haltepunkte, wie ich sie beobachtet habe, kurz zusammenstellen. Die einzelnen Beobachtungen sind nach der in der letzten Kolumne gegebenen Erhitzungsgeschwindigkeit in Graden pro Minute geordnet.

Tabelle IV.

Nr.	Temp. des Haltepunktes	Dauer <sup>4)</sup> des Haltepunktes	Maximaler Temperaturabfall	Erhitzungsgeschwindigkeit
1	329°	5 Min.	4°	10° / Min.
2	303	?	2	ca. 6 „
3	326	30 „	7	3,3 „
4	159,5	7 „	10,5	2 „
5	166,5	14 „	5,5	2 „
6	155	40 „	4,5	1 „
7	164	5,5 „	1	0,9 „
8	170	1,5 „	3,5	0,6 „
9	164,5	2 „	1,5	0,5 „
10	145	15 „	2	0,4 „
11	156	4 „	2	0,4 „

1) M. Frankenheim, Journ. f. prakt. Chem. 16. p. 7. 1839.

2) A. Smith, Zeitschr. f. physik. Chem. 52. p. 602. 1905.

3) Fr. Hoffmann u. R. Rothe, Zeitschr. f. physik. Chem. 55. p. 117. 1906.

4) Unter der Dauer des Haltepunktes verstehe ich die Zeit, während welcher sich die Temperatur an einem Haltepunkte konstant hielt (bez. um den gegebenen Betrag fiel und den Haltepunkt wieder erreichte).

Im allgemeinen bestätigt sich die Beobachtung der Herren Hoffmann und Rothe, daß der Haltepunkt bei  $160^\circ$  mit abnehmender Erhitzungsgeschwindigkeit undeutlicher werde.

Außer dem Haltepunkte  $160^\circ$  glaube ich aber noch einen neuen über  $300^\circ$  gefunden zu haben. Zu seiner Beurteilung muß aber der Verlauf der Oberflächenspannung an solchen

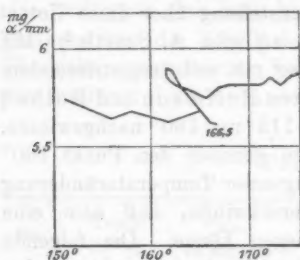


Fig. 5.

Punkten betrachtet werden. Fig. 5 stellt graphisch den Versuch Nr. 5 der Tab. IV dar: Man bemerkt zunächst die fallende Kurve entsprechend den fallenden Werten von  $\alpha$  mit steigender Temperatur bis zu dem Punkte  $166,5^\circ$ , von da aber einer starken Anstieg und zwar mehr als durch bloße Temperaturerniedrigung zu erwarten wäre, ein Maximum von  $\alpha$  am Punkte größter Temperaturabnahme und schließlich ein Zurückkehren zum normalen Verlaufe, d. h. hier der Beginn des Anstieges der Werte von  $\alpha$  bei etwa  $170^\circ$  (vgl. schematische Kurve, Fig. 4).

Diese Schleifenbildung bei unseren Kurven ist äußerst charakteristisch, ich habe sie immer bei dem Haltepunkte bei  $160^\circ$  konstatieren können, da

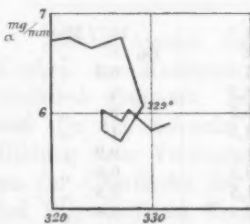


Fig. 6.

ich dieselbe Erscheinung bei  $300^\circ$  wieder fand, so glaube ich darin einen Beweis für die Existenz des Haltepunktes über  $300^\circ$  sehen zu können. Fig. 6 stellt den Haltepunkt bei  $329^\circ$  dar (Tab. IV, Nr. 1). Entsprechend dem Fallen der Werte von  $\alpha$  über  $300^\circ$  (vgl. Fig. 4) ist hier die Schleife nach abwärts

geschlungen. Wir sehen also, daß an den Haltepunkten die Oberflächenspannung ziemlich beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist. Daß die Haltepunkte an verschiedenen Orten lagen, hat wohl folgende Gründe: Zunächst, daß der Temperaturausgleich im ganzen Schmelzgefäß nur ein mangelhafter war, da, wie oben schon bemerkt, nicht gerührt werden durfte.

Der Einfluß des Rührens auf den Temperaturgang ist von Hrn. A. Smith<sup>1)</sup> hervorgehoben worden. Wahrscheinlich stellt ferner der Schwefel bei verschiedenen Temperaturen ein Gemenge teilweise ineinander gelöster allotroper Modifikationen dar und es ist sehr fraglich, ob wirklich bei gleicher Temperatur von Fall zu Fall genau gleiche Mengenverhältnisse der verschiedenen Modifikationen vorhanden sind.

### III. Theoretische Betrachtungen.

Während bei allen bis jetzt untersuchten Flüssigkeiten mit wachsender Temperatur die Oberflächenspannung abnimmt, zeigt der Schwefel gerade entgegengesetztes Verhalten. Eine Erklärung dieser außergewöhnlichen Erscheinung ist nur durch die Annahme verschiedener allotroper Modifikationen möglich. Mitscherlich unterschied:

1. rhombisch kristallisierenden  $\alpha$ -Schwefel,
2. monoklin „  $\beta$ -Schwefel, und
3. amorphen  $\gamma$ -Schwefel.

Erwärmt man den rhombischen  $\alpha$ -Schwefel, so findet etwa bei  $96^\circ$  eine Umwandlung in monoklinen  $\beta$ -Schwefel statt. Diese Umsetzung braucht jedoch keineswegs eine vollständige zu sein, so daß wir annehmen können, daß zwischen den Temperaturen  $120$  und  $160^\circ$  ein Gemenge teilweise ineinander löslicher Modifikationen vorliege. Die Hauptmenge besteht wohl aus  $\beta$ -Schwefel, zu dem noch  $\alpha$ -Schwefel und geringe Mengen des hier schon sich bildenden  $\gamma$ -Schwefels hinzutreten. Für die so entstehende Substanz fand ich zwischen Schmelzpunkt und  $160^\circ$  für  $\alpha$  den Mittelwert

$$\alpha = 6 \text{ mg/mm}$$

und mit steigender Temperatur abnehmende Werte von  $\alpha$ .

Bald nach Überschreitung der Temperatur  $160^\circ$  setzt die Bildung einer neuen Modifikation ein, die ich  $\delta$ -Schwefel nennen will, und deren Existenz durch folgende Eigenschaften wohl bewiesen sein dürfte:  $\delta$ -Schwefel besitzt eine ganz andere Oberflächenspannung wie die übrigen Modifikationen. Nach meinen Untersuchungen wäre sie etwa von der Ordnung

$$\alpha = 12 \text{ mg/mm.}$$

1) A. Smith, W. B. Holmes u. E. S. Hall, Zeitschr. f. physik. Chem. 52. p. 602. 1905.

Ferner ist der klebrige Schwefel über  $160^\circ$  nach Untersuchungen von G. Quincke<sup>1)</sup> als inhomogener Körper anzusehen; die Tatsache, daß er Fäden zieht, ist ein Beweis dafür, daß er, wie eine flüssige Gallerte von Leim, Gerbsäure etc. von ölartigen klebrigen Schaumwänden durchsetzt ist, von denen eine Substanz von geringerer Viskosität eingeschlossen wird.

Je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit wird nun weniger oder mehr  $\delta$ -Schwefel gebildet, erreicht also auch die Oberflächenspannung niedrigere oder höhere Werte. Jedoch findet ein starker Abfall der Oberflächenspannung in der Gegend von  $300^\circ$  statt, so daß wir daselbst einen Übergang des  $\delta$ -Schwefels in eine weitere Modifikation (wohl nun den  $\gamma$ -Schwefel) anzunehmen haben. Wir sehen in der Tat die Kurve für  $\alpha$  über  $300^\circ$  in eine sich der Geraden nähernde stetig abfallende Linie übergehen. Werte von der Ordnung

$$\alpha = 5 \text{ mg/mm}$$

stellen wohl die mittlere Oberflächenspannung des  $\gamma$ -Schwefels bei Temperaturen über  $300^\circ$  dar.

Die Herren Smith und Holmes nehmen folgende Modifikationen an: Sie nennen

$S_\lambda$  den leichtflüssigen Schwefel unter  $160^\circ$

$S_\mu$  „ klebrigen „ über  $160^\circ$

und behandeln den geschmolzenen Schwefel zwischen  $120^\circ$  und  $300^\circ$  einfach als Lösungen von  $S_\mu$  in  $S_\lambda$  unter  $160^\circ$  und  $S_\lambda$  in  $S_\mu$  über  $160^\circ$ . Es scheint mir die Sache jedoch nicht so einfach zu liegen. Käme z. B. dem klebrigen  $S_\mu$  (den die Verfasser offenbar als homogene Substanz auffassen) die Konstante  $\alpha = 12 \text{ mg/mm}$  zu, so müßte an der Stelle maximaler Viskosität (also bei  $195^\circ$  nach Pisati), wo doch die größte Menge von  $S_\mu$  vorhanden wäre, auch der größte Wert von  $\alpha$  liegen. Dies ist aber keineswegs der Fall. Ferner ist, wie schon oben erwähnt, bei der großen Neigung des Schwefels zu Überhitzung und Unterkühlung sicherlich unter  $160^\circ$  noch  $\alpha$ -Schwefel und, wie obige Forscher gezeigt haben, auch schon  $\gamma$ -Schwefel vorhanden. Jedenfalls ist auch  $S_\lambda$  keine einheitliche Substanz.

In Tab. III ist gezeigt worden, in welcher Weise die Menge des gebildeten  $\delta$ -Schwefels von der Dauer der Erhitzung

1) G. Quincke, Ann. d. Phys. 10. p. 478. 1908.

bez. des Kochens abhängt. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen war die größte Menge  $\delta$ -Schwefel vorhanden, längeres Kochen verminderte die Menge wieder. Frisch kristallisierter Schwefel zeigt beim ersten Schmelzen die geringste Menge  $\delta$ -Schwefel.

### Anhang.

Um den Einfluß der Geschwindigkeit der Bildung der freien Oberfläche bei kapillaren Steighöhen und Blasen auf die Oberflächenspannung zu untersuchen, habe ich folgende Versuche angestellt. Aus einer Röhre von Jenaer Normalglas wurden zwei Kapillarröhren hergestellt, von denen die eine wieder in eine äußerst feine Spitze ausgezogen wurde (dabei wurde vermieden, daß die Flammengase ins Innere der Röhren gelangen konnten). Nach der von G. Quincke<sup>1)</sup> angegebenen Weise verwandte ich diese beiden Röhren gleichzeitig zur Bestimmung der Oberflächenspannung  $\alpha$  von Wasser und Quecksilber, und ließ in der Röhre *a* (Fig. 7) die Flüssigkeit langsam, in der Röhre *b* hingegen sehr schnell (in Bruchteilen einer Sekunde) aufsteigen. Tab. V gibt die Resultate wieder.

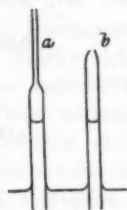


Fig. 7.

Tabelle V.

## Wasser.

Steigzeit in <i>a</i>	Rohrradius $r_a$ in mm	$\alpha_a$ in mg/mm	Rohrradius $r_b$ in mm	$\alpha_b$ in mg/mm
?	0,29	6,44	0,40	7,62
?	0,26	7,79	0,28	7,83
3 Min.	0,44	7,43	0,41	7,73
4 "	0,28	7,60	0,55	7,62

## Quecksilber (nicht rein)

0,36	43,42	0,34	47,39
------	-------	------	-------

## Quecksilber (rein)

		0,42	54,16
		0,32	54,18

1) G. Quincke, Wied. Ann. 52. p. 1. 1894.

Es zeigt sich hier deutlich, daß bei langsamem Steigen der Flüssigkeit kleinere Werte für  $\alpha$  resultierten wie bei schnellem Steigen.

Auch bei der Bildung von Blasen in Flüssigkeiten ist ein Unterschied bemerkbar, jedoch lange nicht in dem Maße wie bei Steighöhen. Tab. VI gibt darüber Aufschluß.

Tabelle VI.

Wasser.

Rohrradius in mm	Material des Rohres	Zeit zwischen 2 Blasen	$\alpha$ in mg/mm
0,382	Glas	4 Sek.	7,505
		48 "	7,519
		1 Min. 30 "	7,494
0,721	Quarz	6 "	7,293
		11 "	7,293
		12 "	7,362
		1 Min.	7,423
		2 "	7,365

Vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Heidelberg ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. G. Quincke für das Interesse, das er meinen Untersuchungen entgegenbrachte, sowie für die wertvollen Ratschläge, die er mir zuteil werden ließ, den herzlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 27. Juli 1906.)

**9. Über die durch einen mechanischen Einfluß  
herbeigeführte Leitungsfähigkeit des Kohärrers;  
von Richard Thöldte.**

1. Die Frage nach der Leitungsfähigkeit des Kohärrers hängt eng mit den Vorstellungen, welche man sich über die Ausbreitung der dynamischen Elektrizität macht, zusammen. Wenn elektrische Schwingungen von genügender Stärke sich im Äther ausbreiten, so können gegebenen Falles materielle Moleküle durch kleine Funken aneinander geschweißt werden, so daß eine ununterbrochene Brücke fester Moleküle sich bildet, welche die Leitungsfähigkeit für den elektrischen Strom herstellt. Und zwar kann hierbei durch erhöhte Ionisation<sup>1)</sup> auch unter der kritischen Potentialdifferenz der Widerstand des Kohärrers zu einer meßbaren Größe herabsinken, wobei es bisher noch unentschieden ist, in welcher Form die Leitungsfähigkeit hierbei zustande kommt. Allein die in allen diesen Fällen herbeigeführte Widerstandsvermindung, die zwar für die drahtlose Telegraphie sehr wichtig ist, erschöpft noch nicht die wissenschaftliche Seite des Problems. Vielmehr hat, irre ich nicht, wohl Hr. Auerbach<sup>2)</sup> zuerst darauf hingewiesen, daß auch durch akustische Schwingungen eine Leitungsfähigkeit des Kohärrers herbeigeführt werden kann. Er kommt dabei zu dem Resultate, daß der Kontaktwiderstand ebensowohl durch akustische wie durch elektrische Schwingungen dauernd herabgedrückt werden kann, wobei allerdings die Schwingungen einer Stimmgabel mittels der Resonanz des Beobachtungstisches der Kontaktstelle zugeführt wurde; während bei der Zuführung durch die Luft nur höchstens, aber durchaus nicht immer, eine sehr schwache Wirkung auftrat. Und fast gleichzeitig ist

1) R. Thöldte, Ann. d. Phys. 17. p. 694 ff. 1905.

2) F. Auerbach, Wied. Ann. 64. p. 611; vgl. auch Leo Arons, Wied. Ann. 65. p. 567. 1898.



Hr. Leppin<sup>1)</sup> zu gleichen Ergebnissen gekommen. Ja, er hat außer durch akustische Schwingungen auch durch Wärmewirkungen, z. B. der Handwärme, eine Änderung des Leitungswiderstandes beim Kohärer konstatiert. Und sogar durch Einwirkung von Lichtwellen, in dem ein parabolischer Spiegel, der in Verbindung mit einem Leclanchéelement und einem Vertikalgalvanometer stand, und in welchem ein Branlykohärer angebracht war, dem hellen Tageslicht ausgesetzt wurde, konnte ein Ausschlag des Galvanometers festgestellt werden.

Hr. Auerbach erwähnt am Schlusse seiner Abhandlung, daß auch durch Klopfen auf den Tisch bei regelmäßig verlaufenden Perioden derselbe Effekt hervorgerufen werden kann.

Gerade diese Art, den Widerstand eines Kohärrers zu vermindern, näher zu untersuchen, bot sich eine Gelegenheit durch einen Kohärer, der mir freundlichst zur Verfügung gestellt war; ich will in folgender Arbeit meine Resultate mitteilen.

2. Hr. Béla Gáti in Budapest hatte auf Grund meiner Arbeit über den Einfluß der Ionisation auf die Leitungsfähigkeit des Kohärrers die Freundlichkeit, mir einen Carolykohärer zu übersenden, wofür ich mir erlaube, ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Dieser besteht, wie nachstehende Fig. 1 zeigt, aus zwei Aluminiumstäben, an deren Stelle auch Magnesium, Kadmium

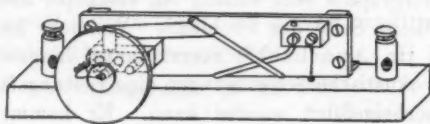


Fig. 1.

oder Zink gebraucht werden kann, welche sich lose berühren, und von denen der eine an einem federnden Messingbände befestigt ist und durch eine Mikrometerschraube mehr oder weniger an das andere Aluminiumstäbchen gedrückt werden kann. Das Ganze ist an einem Gestell von Hartgummi befestigt. Zur Messung der Stromstärke diente mir, wie früher, ein Galvanometer nach dem System von Deprez d'Arsonvale

1) O. Leppin, Wied. Ann. 65. p. 885 ff. 1898.

modifiziert von Donadt-Ernecke mit einer beweglichen Drahtspule in einem ruhenden magnetischen Felde. Das elektromagnetische Feld wurde durch eine Zweigleitung des Leitungsstromes, welche der elektrischen Glühlampe den Strom zuführte, hergestellt und konstant auf einer Ampère gehalten. Die Skala, auf welcher durch eine Linse das Bild eines Fadens entworfen wurde, stand in 1 m Entfernung vom Galvanometer, die Empfindlichkeit desselben betrug  $10^{-6}$  Amp. für 1 dcm. Ausschlag. Die von mir gebrauchte elektromotorische Kraft war so, daß, wenn der Kohärer in den Stromkreis eingeschaltet wurde, durch ein Öffnen oder Schließen des Stromes keine Wirkung auf denselben hervorgebracht wurde. Wenn nunmehr eine geschlossene Nebenleitung, deren elektromotorische Kraft 3,76 Volt und deren Intensität 0,095 Amp. betrug, geöffnet wurde, so wurde der Kohärer durch die elektrischen Wellen leitend, was durch den Ausschlag des Galvanometers angezeigt wurde und zwar *konstant* leitend. Nur durch ein Abklopfen, sei es auf den Tisch oder mit einem kleinen Kupferdraht, auf den Rand der Mikrometerschraube, stellte sich der ursprüngliche hohe Widerstand desselben wieder her. Bezeichnen wir mit  $\alpha$  den Hauptstrom, also denjenigen, der ohne Kohärer angezeigt wurde, mit  $\beta$  den Kohärerstrom, denjenigen, der mit leitend gewordenen Kohärer entstand, so habe ich folgende Werte gefunden.

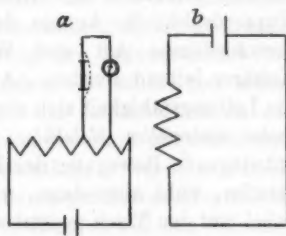


Fig. 2.

Tabelle.

	1	2	3	4	5
$\alpha$	6,5	9,2	13,9	16,9	21,6
$\beta$	6,45	9,1	13,8	16,8	21,3

Diese Resultate, welche Mittelwerte aus je sechs Einzelbeobachtungen mit veränderter Stromrichtung repräsentieren, zeigen, daß, wenn einmal der Kohärer leitend geworden war, auch als dann die volle Stromstärke hervorgerufen wurde.

3. Aber die Leitungsfähigkeit des Kohärers stellte sich auch noch in ganz anderer Weise ein. Wenn nämlich die Leitung  $\beta$  in Fig. 2 nicht geschlossen wurde, so wurde der Kohärer auch durch bloßes Erschüttern leitend. Wenn jemand außerhalb des Zimmers auf dem Korridor ging, so daß die Wände zitterten, oder bei heftigem Wind, der die Wände in Schwingungen versetzte, stellte sich die Leitungsfähigkeit des Kohärers ein. Ja, sogar durch bloßes Erheben vom Stuhle wurde der Kohärer leitend. Klopfen auf den Tisch, etwa mit einem Bleistift, machte den Kohärer, wenn er bereits leitend war, nichtleitend, aber ebenso gut auch leitend, wenn er nichtleitend war. Ein einmaliger leichter Stoß gegen den Hartgummi führte ebenso die Leitungsfähigkeit herbei, wie leichtes Berühren der Aluminiumstäbchen, etwa mit einem Kupferdraht. So konnte durch Erschütterungen, die auf die verschiedenste Art und Weise hervorgebracht waren, der Kohärer leitend werden. Auf welche Weise aber auch immer die Leitungsfähigkeit sich einstellte, es waren stets *Schwingungen fester materieller Moleküle*. Ich habe nicht durch eine bloße schwingende Bewegung der Luft eine Leitungsfähigkeit hervorgerufen, wohl aber dann, wenn z. B. die schwingende Stimmgabel auf den Tisch gesetzt wurde. Denn dann übertrugen sich die Schwingungen derselben auf die Moleküle des Tisches und des Kohärers selbst. Auch dann, wenn ein leichter Stoß gegen den Hartgummi des Kohärers geführt wurde, entstand doch eine schwingende Bewegung des federnden Bandes, an welchem sich der Aluminiumstab befand. Kurz, mehr oder weniger regelmäßig verlaufende Schwingungen fester materieller Moleküle waren es, welche die Leitungsfähigkeit hervorriefen und zwar so, daß durch das federnde Band des einen Aluminiumstäbchens auch die beiden losen Konstanten derselben in eine schwingende Bewegung versetzt wurde.

4. Aber die in allen diesen Fällen herbeigeführte Leitungsfähigkeit zeigte doch andere Merkmale als die durch elektrische Schwingungen bewirkte. Wenn sich bei diesen *stets volle* Leitungsfähigkeit einstellte, fehlte dieselbe hier in vielen Fällen. Am regelmäßigsten war noch die Wirkung der Schwingungen, die durch Klopfen auf den Tisch herbeigeführt wurde. Verfolgen wir, um zugleich das Verhalten des Kohärers während

einer längeren Zeit der Beobachtungen genau kennen zu lernen, diese Erscheinungen im einzelnen etwas ausführlicher. Die Schwingungen wurden entweder durch Klopfen mit einem Bleistift auf den Tisch, oder durch einen Stoß z. B. mit der Bleistiftspitze gegen die senkrechte Hartgummiwand des Kohärrers, oder durch einen leichten Stoß gegen die Aluminiumstäbchen hervorgebracht. Vorweg will ich bemerken, daß durch einen bloßen Druck gegen die Wand oder gegen die Stäbe des Kohärrers keine Wirkung eintrat, es mußte ein Stoß sein. Ich halte das für wichtig festzustellen, da durch einen Stoß Schwingungen entstehen, nicht aber durch einen bloßen Druck. Bei der Stärke des Hauptstroms 1 (Tabelle) genügte ein einmaliges mäßiges Klopfen auf den Tisch, um einen Ausschlag bis 6,1 herbeizuführen. Abermaliges Klopfen ließ das Galvanometer auf Null zurückgehen. Bei der Stromstärke 2 mußte mehrmals geklopft werden, um einen Ausschlag des Galvanometers bis 9,1 oder auch 8,1 oder 8,3 zu erzielen. Es mußte hier schon öfter und stärker geklopft werden, um Leitfähigkeit zu erhalten, während einmaliges Abklopfen jedesmal Nichtleitfähigkeit herbeiführte. Bei der Stromstärke 3 wurde erst nach mehrmaligem, in unmittelbarer Nähe ausgeführtem Klopfen ein Ausschlag bis 13,5 erreicht. Weiteres Klopfen ließ das Galvanometer Ausschläge machen, bis 13,5 sich wieder einstellen und nach mehrmaligem Klopfen auf Null zurückzugehen. Bei weiteren Versuchen ergab sich ein Ausschlag bis 13,7 und trotz alles in derselben Weise ausgeführten weiteren Klopfens blieb das Galvanometer auf 13,7 stehen, um endlich infolge des Klopfens mit dem Finger auf den Tisch auf Null zurückzugehen. Bei der Stromstärke 4 mußte noch stärker als bei den vorhergehenden Fällen geklopft werden, um überhaupt eine Leitungsfähigkeit durch einen Ausschlag bis 16,6 zu erhalten, aber wenn einmal diese Leitungsfähigkeit eingetreten war, so blieb der Kohärer leitend, auch wenn oft hintereinander und sehr stark geklopft wurde. Höchstens machte das Galvanometer Schwingungen, um die neue Ruhelage, ohne sich auf Null einzustellen. Bei der Stromstärke 5 machte das Galvanometer kleine Schwingungen um Null, der Kohärer blieb aber *nicht-leitend*. Nur nach vielfachen Klopfen zeigte das Galvanometer einmal einen Ausschlag bis 10,4 und einmal bis 10,5 an, aber

meistens blieb der Kohärer nichtleitend. Die Leitungsfähigkeit stellte sich aber ein und zwar durch einen Ausschlag des Galvanometers bis 20,4, wenn längere Zeit vergangen war, oder auch wenn nur sehr leicht, wie im Anfange der Versuche, geklopft wurde, während die Nichtleitung nun sehr schwer wieder erreicht wurde.

Dieses eigentümliche Verhalten des Kohärrers zeigt, daß nach stundenlangen Untersuchungen derselbe nicht mehr in derselben Weise als am Anfange ansprach und zwar in doppelter Hinsicht, sowohl in bezug auf die Leitfähigkeit als auch, wenn er leitend geworden war, in bezug darauf dieselbe wieder zu verlieren. Um dies genau festzustellen, wurden die Aluminiumstäbe sorgfältig gereinigt, der Kohärer von neuem einjustiert, und nunmehr die Versuchsreihen in umgekehrter Reihenfolge vorgenommen. Hierbei zeigte sich, daß auch bei den Stromstärken 5 und 4 durch leichtes einmaliges Klopfen auf den Tisch die Leitungsfähigkeit des Kohärrers ebenso sofort eintrat, als bei den ersten Versuchen, während jetzt bei den Stromstärken 1 und 2 nur schwer dieselbe erreicht werden konnte. Es war also hinsichtlich der Stärke der Leitfähigkeit kein Unterschied bei den verschiedenen Stromstärken zu bemerken; die „Ermüdung“ bestand sowohl darin, die Leitfähigkeit nur schwer anzunehmen, als auch darin, dieselbe nur schwer aufzugeben.

5. Während so bei diesen doch im allgemeinen noch regelmäßigen Schwingungen ziemlich *volle* und abgesehen von einigen Fällen, auf die ich weiter unten komme, auch *konstante* Leitfähigkeit eintrat, war es nicht mehr der Fall, wenn die Erschütterung durch einen leichten Stoß gegen die feste Hartgummiwand des Kohärrers oder gar gegen die Aluminiumstäbe desselben hervorgerufen wurde. Durch einen leichten Druck gegen die Wand oder gegen die Stäbe trat ebenfalls *keine* Wirkung ein, wohl aber durch einen Stoß und hier entsprach die Wirkung der Leitfähigkeit vollständig der Größe des geführten Stoßes. Von meinen vielen auf diese Art und Weise vorgenommenen Versuchen will ich nur einige mitteilen. So ergab sich bei der Stromstärke 1 ein Ausschlag bis 2,9, durch weiteres Klopfen bis 3,2, durch abermaliges Klopfen bis 4,5, dann ein Rückgang bis 2,8, hierauf ein Steigen

bis 4,8 und sodann durch einen Stoß ein Rückgang bis Null. Ich bemerke, daß die Änderungen des Ausschlages jedesmal von neuem durch einen leichten Stoß gegen die senkrechte Wand des Hartgummi oder durch einen leichten Stoß gegen die Aluminiumstäbe hervorgerufen wurde. Oder es ergab sich bei der Stromstärke 3 ein Ausschlag bis 5,6, sodann bis 11,2, weiter erfolgte ein Rückgang bis 8,4, hierauf ein Steigen bis 12,3, ein Rückgang bis 7,2 und schließlich ein Sinken bis Null. Und entsprechende Resultate zeigten sich bei allen meinen auf p. 157 Tabelle angegebenen Stromstärken. Um noch ein Beispiel anzuführen; es ergab sich bei der Stromstärke 5 ein Ausschlag bis 19,2, hierauf bis 9,8, sodann bis 5,3, bis 15,6 bis 20,8 und schließlich erfolgte durch einen festen Stoß gegen die Tischplatte ein Einstellen in die Ruhelage.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß die eingetretene Leitfähigkeit sich ganz nach der Stärke des Stoßes, also nach der Stärke der entstandenen Schwingungen der festen materiellen Moleküle richtete. Durch Übung konnte man durch Berühren der Aluminiumstäbe beinahe jeden gewünschten Ausschlag des Galvanometers herbeiführen. Es fehlte bei dieser Art die Leitfähigkeit herbeizuführen die *volle* Leitfähigkeit, der Kohärrerstrom erreichte nicht die volle Stärke. Und zwar war bei diesen Versuchen nicht allein die *Stärke* des Stoßes, sondern auch der Ort, wo derselbe zur Ausführung kam, von wesentlicher Wirkung. Am besten war die Wirkung, wenn der Stoß mit möglichst zitternder Hand ausgeführt wurde. Es mußten Schwingungen der materiellen Moleküle des Kohärrers eintreten, wenn eine wesentliche Widerstandsverminderung desselben herbeigeführt werden sollte und die Stärke dieser Schwingungen repräsentierte die jedesmalige Leitfähigkeit, das ist das charakteristische Merkmal meiner Beobachtungen.

6. Wenn ich nun dazu übergehe, für die beobachteten Erscheinungen eine Erklärung zu geben, so hat neben der allgemeinen verbreiteten Anschauung, daß durch Funken die Kohärterteile zusammengeschweißt werden, Hr. Robinson<sup>1)</sup> auf das Verhalten des Kohärrers bis zur kritischen Spannung

1) Ph. E. Robinson, Ann. d. Phys. 11. p. 770 ff. 1903. Vgl. auch D. van Gulik, Wied. Ann. 66. p. 136 ff. 1898; E. Aschkinass, Wied. Ann. 66. p. 284 ff. 1896.

die übliche Erklärung für das Entstehen des elektrischen Funkens übertragen, und dies durch die Annahme einer elastischen schlecht leitenden Schicht zwischen den Kohärerenten zu veranschaulichen gesucht. Der Kohärerwiderstand ist alsdann der Widerstand dieser Schicht und die Dicke derselben bestimmt den Anfangswiderstand. Durch eine angelegte Potentialdifferenz findet eine elektrostatische Anziehung zwischen den Kohärerenden statt und dadurch wird die Dicke der Zwischenschicht, also der Kohärerwiderstand verkleinert, während bei einer geringeren Spannung die Anziehungskraft kleiner wird, die Zwischenschicht infolge ihrer Elastizität sich ausdehnt und damit der Kohärerwiderstand wieder vergrößert wird.

Diese Theorie, die für Werte bis zur kritischen Spannung gilt, während im Falle der kritischen Spannung die Zwischenschicht zerdrückt wird, so daß eine innigere Berührung der Kohärerteile eintritt, auf die von mir mitgeteilten Beobachtungen, bei denen eine Leitfähigkeit des Kohärsers durch einen mechanischen Einfluß herbeigeführt wurde, zu übertragen, verbietet sich aus dem Umstande, weil alsdann keine Erklärung gegeben wird, woher eine Vergrößerung der Spannung gekommen ist. Sie scheint mir vorauszusetzen, daß die Spannung an den Enden willkürlich von Null bis zur kritischen Spannung abgeändert wird. Bei meinen Beobachtungen war nur eine Spannung *unter* der kritischen angelegt, es fragt sich, wie kann diese angelegte Spannung durch einen mechanischen Einfluß die Leitfähigkeit des Kohärsers herbeiführen.

Hr. Auerbach vertritt in seiner oben erwähnten Abhandlung die Ansicht, daß durch mechanische Schwingungen die Kontaktteile zu Pulsationen angeregt werden und nicht wieder zum ursprünglichen Gleichgewichtszustande zurückkehren, sondern infolge der Adhäsion zu einem innigeren Kontakte gelangen. Ich vermag indessen auch diese Theorie nicht so im allgemeinen auf meine Beobachtungen anzuwenden. Mir scheint ihr die Konstanz der eingetretenen Leitfähigkeit zu widersprechen. Ich muß aber zugeben, daß in einzelnen Fällen unbedingt die Adhäsion ins Gewicht fällt. Hierher mögen die Fälle gehören wie z. B. bei der Stromstärke 3 ein stoßweiser Ausschlag des Galvanometers bis 9 erfolgte, und nachdem der Kohärer wieder nichtleitend geworden war, erfolgte der Rück-



gang abermals stoßweise zunächst bis 5,3 und sodann erst zur Ruhelage. So erklären sich wohl auch die Fälle, wenn die Leitfähigkeit eingetreten war, aber sich ohne sichtbare äußere Veranlassung änderte, sei es, daß der Kohärerstrom etwas größer, sei es, daß er kleiner wurde. Bei der Stromstärke 2 ergab sich unter anderem z. B. zunächst ein Ausschlag des Galvanometers bis 8,5, nach einigen Schwingungen bis 5, von hier erfolgte ein Rückgang bis 4, ein Steigen bis 7,3, hier schwankte das Galvanometer hin und her, stellte sich auf 6,5 ein, ging weiter auf 3 zurück und endlich auf Null. Und das alles ohne irgendeinen bemerkbaren äußeren Einfluß. Ich möchte der Adhäsionstheorie aber keine allgemeine sondern nur eine sekundäre Bedeutung beilegen.

7. Wenn wir uns vielmehr vergegenwärtigen, daß die Berührung zweier Körper niemals in einem Punkte, sondern stets in einer kleinen Fläche geschieht, wenn wir weiter beachten, daß die sich berührenden Flächen niemals eben, sondern mehr oder weniger uneben sind, so müssen nach meiner Auffassung durch regelmäßige Schwingungen die betreffenden Teile derselben voneinander entfernt, bez. einander genähert werden und dadurch wird, da eine wenn auch so kleine Potentialdifferenz vorhanden ist, eine Induktionswirkung stattfinden, unter deren Einfluß die jedesmalige Leitfähigkeit des Kohärers sich vollzieht. Und zwar kann dies nur durch kleine Funken, welche eine innigere Verbindung zwischen den Kohärerenden herstellen, geschehen. Ich möchte aber nicht, daß der von mir gebrauchte Ausdruck Induktionswirkung zu einer irrthümlichen Auffassung Veranlassung gäbe, daß etwa der Strom mit dem Element  $E$  (Fig. 2) eine Induktion auf den Zweig, in welchem sich der Kohärer befindet, herbeiführen sollte. Davon ist keine Rede. Vielmehr können irgendwelche Moleküle, die bereits bei der Berührung der Aluminiumstäbe einander besonders nahe waren, durch die Schwingungen mechanisch so weit genähert worden sein, daß zwischen ihnen Funken übersprungen sind, die eine leitende Verbindung zwischen denselben hergestellt haben. Durch diesen Vorgang erhalten benachbarte Moleküle, die weniger nahe sind, ein höheres Potential und können auch ihrerseits nunmehr durch Funken die Elektrizitäten ausgleichen, so daß derselbe Vorgang sich



bei einer Anzahl Moleküle wiederholt. Es würde sich also um eine *Mikroinduktion* handeln, indem beim Nähern der Kohärerenden zunächst nur einige Punkte durch Funken eine leitende Verbindung herstellen, welche beim Entfernen der Enden wieder zerrissen wird, und die hierbei auftretenden Eröffnungsfunken führen bei benachbarten Molekülen von neuem eine elektrische Ausgleichung herbei, und zwar ist sicher auf jede mechanische Schwingung eine größere Anzahl elektrischer Oszillationen zu rechnen. Wir haben uns vorzustellen, daß bei stärkeren Schwingungen der Enden auch zahlreichere Punkte eine innigere Verbindung eingehen, wohingegen bei schwächeren Schwingungen auch weniger Punkte eine den elektrischen Strom leitende Verbindung eingehen. Auf diese Weise erklärt sich die im allgemeinen konstante Leitfähigkeit, die ich beobachtet habe bei Schwingungen des Tisches, da dieselben durchweg gleichmäßig waren. So erklärt sich weiter der Umstand, daß die Stärke der Leitfähigkeit der Stärke der Schwingungen proportional war, wenn dieselben durch einen Stoß gegen den Kohärer selbst ausgeführt wurden. So kann auch gedeutet werden, daß Schwingungen, die durch die Luft dem Kohärer zugeführt sind, ein Fall, der von mir selbst, wie ich schon hervorgehoben habe, nicht beobachtet ist, denselben nur in äußerst geringer Weise leitend machen, weil eben die Schwingungen der Kohärerenden selbst nur minimal sein können. Natürlich kann auch der Fall eintreten, daß durch gewisse Schwingungen die Teile sofort wieder so auseinander gerissen werden, daß keine Induktionswirkung eintreten kann, daß also nur eine momentane, keine dauernde Leitfähigkeit sich einstellt, wie ich ebenfalls beobachtet habe. Von größter Wichtigkeit ist hierbei die örtliche Beschaffenheit der Enden selbst. Und wenn sich durch mehrfaches Verbinden und wieder Trennen andere Stoffe daselbst gebildet haben, so kann recht gut der Fall eintreten, daß bei gleicher Ursache durch gleiche Funken bei der immerhin sehr minimalen Stärke derselben, doch keine leitende Verbindung mehr stattfindet. Die „Ermüdung“ des Kohärers, die auch ich beobachtet habe, findet dadurch ihre Erklärung. Ja, es könnten unter Umständen größere Berührungsfächen der Kohärerenden eher als kleine eine Leitfähigkeit zeigen. *Nach meiner Auffassung sind in den von mir beobachteten Fällen die*

beiden Arten die Leitungsfähigkeit herbeizuführen, elektrische Schwingungen und mechanische Einflüsse, nur der Veranlassung nach verschieden, während die Ursache, nämlich die Herstellung der leitenden Verbindung zwischen den Molekülen, in beiden dieselbe ist. Auch bei einer mechanischen Veranlassung bleibt der Eintritt der Leitungsfähigkeit ein elektrischer Vorgang. Diese meine Ansicht widerspricht nicht der Theorie des Hrn. Auerbach. Denn neben der von mir behaupteten Induktionswirkung werden sicherlich noch Zusammenziehungen und Ausdehnungen infolge der Adhäsion eintreten, welche das Resultat beeinflussen. Sie widerstreitet auch nicht der Theorie des Hrn. Robinson, sie sucht vielmehr eine Erklärung dafür zu geben, in welcher Weise ein Funke zur leitenden Verbindung der materiellen Moleküle entstehen kann.

8. Freilich den direkten Beweis für meine Auffassung könnten nur wirklich beobachtete Funken oder eine einwandsfreie Beschaffenheit der Berührungsstelle, daß seine Funkenbildung stattgefunden habe, ergeben. Eine sichtbare Wahrnehmung von Funken, unter deren Einflusse die Leitungsfähigkeit sich eingestellt hätte, war unter dem Mikroskop — es wurde ein Mikroskop von Carl Zeiss in Jena, Objektiv 4, Okular 2 benutzt — durch die Beschaffenheit des von mir gebrauchten Kohärrers nicht ausführbar. Die Teile wurden deshalb auseinander geschraubt und mikroskopisch untersucht. Die Berührungsstelle der Aluminiumstäbe zeigte entschieden eine rauhere Beschaffenheit, als die anderen Stellen, aber von einer Oxydation infolge von Verbrennens des Aluminium war nichts zu bemerken, trotzdem auch durch elektrische Schwingungen mehrmals die Leitungsfähigkeit hergestellt war. Nur an einigen Stellen zeigten sich rotbraune Flecke.

Um hierüber volle Klarheit zu gewinnen, habe ich die Aluminiumstäbe sorgfältig gereinigt und ihre Oberflächenbeschaffenheit mikroskopisch genau untersucht. Die Stifte wurden unter dem Mikroskop abgeschabt, so daß sie ganz hellglänzend waren, außer daß sich besonders bei dem einen Stifte noch einzelne feine rotbraune Streifen zeigten, die aber durch das Abschaben ebenfalls verschwanden. Mit diesen so beschaffenen Stiften wurde nunmehr der Kohärer in den Stromkreis eingeschlossen und seine Leitungsfähigkeit durch leichtes Erschüttern

mehrmals herbeigeführt und zwar bei Anwendung aller der von mir verwendeten Stromstärken. Hierauf wurde der eine Stift sorgfältig ohne Berührung mit dem anderen herausgeschraubt und zeigte an der Berührungsstelle, die vorher hellglänzend gewesen war, einen größeren schwarzen Fleck, der für eine Oxydation, herrührend von einer Fettschicht, gelten konnte.<sup>1)</sup> Das Resultat war so wichtig, daß es mehrfach wiederholt zu werden verdiente. Der schwarze Fleck wurde unter dem Mikroskope abgeschabt, die Stelle genau markiert und nunmehr der Versuch in derselben Weise wiederholt. Die wieder hellglänzend gewordene Berührungsstelle zeigte abermals einen schwarzen Fleck, der sich leicht abwischen ließ; auch erschienen wieder rotbraune Stellen. Und dieses Resultat wurde vielmals bestätigt und zwar stets nur an dem positiven Pole.

Es erschien mir wichtig, festzustellen, ob solche schwarzen Flecke, die wie verkohlt aussahen, sich auch einstellen würden, wenn die Leitungsfähigkeit durch elektrische Wellen herbeigeführt würde. Zu diesem Zweck wurden die Stäbe ganz blank geschabt und nun nach Fig. 2 durch den Kurzschluß der Nebenleitung die Leitfähigkeit mehrmals herbeigeführt, und darauf die Stelle unter dem Mikroskope untersucht. Es zeigten sich auch jetzt an der Berührungsstelle ähnliche schwarze Flecke; ein Unterschied mit den früher erhaltenen war an ihnen nicht zu bemerken.

9. Rührten nun diese schwarzen Flecke wirklich von einer Oxydation her? Diese Frage konnte nur dadurch beantwortet werden, daß die Fettschicht von den Aluminiumstäben entfernt und künstlich wieder hergestellt wurde. Ein Versuch, die Entfernung mit einer Sublimatlösung zu erreichen, führte nicht zu dem gewünschten Ziele. Infolge einer zu großen Stärke derselben bildete sich eine Quecksilberschicht, die nun erst ihrerseits sorgfältig entfernt werden mußte. Deshalb wurde der Kobärer durch Äther von seiner Fettschicht befreit. Als er nun, ohne mit den Händen berührt zu werden, in den Stromkreis eingeschlossen wurde, zeigte sich das für den ersten

---

1) P. Drude, Wied. Ann. 65. p. 485. 1898; E. Dorn, Wied. Ann. 66. p. 159. 1898.

Augenblick überraschende, aber in Wahrheit ganz natürliche Resultat, daß er vollständig ein Leiter war, und zwar war er konstant leitend bei allen Stromstärken; Erschüttern und Klopfen auf den Tisch und den Kohärer selbst vermochten ihm zunächst nicht die Leitfähigkeit zu nehmen. Aber doch stellte sich nach einer gewissen Zeit durch Erschüttern der hohe Widerstand desselben wieder ein.

Nunmehr wurde eine Fettschicht durch Rizinusöl künstlich um die Aluminiumstäbe hergestellt. Der Kohärer wurde so einjustiert, daß er, in den Stromkreis eingeschlossen, *nicht-leitend* war, durch Erschüttern wurde seine Leitfähigkeit vielmals hergestellt und hiernach die Beschaffenheit der Stifte mikroskopisch untersucht. Der positive Pol zeigte einen kleinen schwarzen Fleck, während die Kathode frei war. Der Fleck war hier zunächst kleiner als in den vorherigen Fällen, wurde aber nach fortgesetzten mehrwöchentlichen Versuchen ebenso groß wie früher, so daß er als solcher unzweideutig festgestellt werden konnte. Denn daß bei diesen mikroskopischen Vorgängen nicht sofort nach mehreren Untersuchungen ein Resultat erzielt werden konnte, lag auf der Hand. Erst vieler mehrere Wochen fortgesetzter Beobachtungen bedurfte es, um ein sicheres Resultat zu gewinnen; auch war dies nur möglich, weil die Kohärrerenden sich nicht immer in ein und demselben Punkte berührten. Und ebenfalls zeigten sich wieder rotbraune Stellen, etwas heller an Farbe als die früheren, die aber unzweideutig als Kohle in sehr dünner Schicht von mir erkannt wurden. Die schwarze Stelle, ebenso wie die rotbraunen, konnten *sehr leicht* mit Fließpapier abgewischt werden. Der Umstand weiter, daß eine Veränderung der Stromrichtung ein ebensolcher Fleck, nachdem der entstandene abgewischt war, sich an dem anderen Aluminiumstifte zeigte, und am negativen Pole einzelne versprengte Kohlepartikelchen auftraten, in gleicher Weise wie beim elektrischen Bogenlicht die negative Kohle stets einzeln hinübergeschleuderte Kohlenteile zeigt, gab den untrüglichen Beweis, daß eine Verkohlung stattgefunden hatte.

Damit erscheint mir der Beweis für meine Auffassung, daß auch durch eine mechanische Erschütterung die Leitfähigkeit des Kohärrers infolge eines elektrischen Funkens sich

einstellt, erbracht und der Schluß ist wohl zulässig, daß die rotbraunen Flecke, von denen früher die Rede war, ebenfalls nichts anderes als Kohle in sehr dünner Schicht gewesen sind.

*Hiernach stellt sich also der Vorgang der Leitfähigkeit so ein, daß durch eine elektrische Ausgleichung die dielektrische Fettschicht durchbrochen und eine Verkohlung derselben herbeigeführt wird, und diese Verkohlung stellt eine leitende Verbindung her, welche natürlich durch die geringste Erschütterung wieder vernichtet bez. abgeändert werden kann.*

Es stellt sich also die Leitfähigkeit des Kohärrers nicht nur ein, wenn die Metalle selbst aneinander geschweißt werden, sondern auch dann, wenn nur eine Verkohlung des Zwischenmediums herbeigeführt wird und auf diese Weise eine genügende Leitung für den elektrischen Strom gewonnen ist.

10. Bei allen meinen Beobachtungen war eine Potentialdifferenz kleiner als die kritische angelegt, d. h. durch ein Öffnen und Schließen der Leitung konnte keine Leitungsfähigkeit des Kohärrers herbeigeführt werden. Wenn indessen auch die Ladung der Stifte unter der kritischen Spannung blieb, so wurde doch durch die Bewegung derselben eine derartige Potentialabstufung im Zwischenmedium und ein derartiger Verlauf der Niveauflächen herbeigeführt, daß es zu elektrischen Ausgleichungen kommen konnte und mußte.

11. Ist nun diese Leitfähigkeit ebenso konstant wie die durch elektrische Wellen? Die mitgeteilten Versuche zeigen schon, daß dies nicht der Fall ist. Wie auch schon andere Forscher gefunden haben, bestätigen meine Versuche scheinbar das Resultat, daß die Leitfähigkeit, welche durch elektrische Wellen hervorgebracht wird, stärker und konstanter ist als diejenige, welche infolge von einer Erschütterung eintritt. Wenigstens war die Leitfähigkeit sicher nicht konstant, wenn der Kohärerstrom nicht seine volle Stärke erreicht, also bei weniger starken Erschütterungen, während bei hinreichender Stärke desselben, wenn der Kohärerstrom gleich oder nahezu gleich dem Hauptstrom war, auch die Konstanz der Leitfähigkeit für ausreichend erachtet werden mußte. Ich sage scheinbar, denn in Wirklichkeit lassen meine Versuche keinen direkten Schluß darüber zu. Der Kohärer war so einjustiert, daß er für Erschütterungen eben gerade leitend war, d. h.

durch dieselben leitend werden konnte, und es ist klar, daß bei einer weniger losen Berührung der Stäbe auch eher eine Leitfähigkeit herbeigeführt wird, während die von mir benutzten Wellen, hervorgebracht durch eine Spannung von 3,76 Volt bei einer Intensität von 0,095 Amp., wohl hinreichend sein mochten, um seine dauernde und konstante Leitfähigkeit herbeizuführen. Ein wirklicher Vergleich hätte nur stattfinden können, wenn die Wellen auch nur so stark gewesen wären, um eben gerade die Leitfähigkeit eintreten zu lassen. Indessen lag es nicht in meiner Absicht, auf diesen Punkt näher einzugehen.

12. Die vorliegenden Untersuchungen können und wollen nicht alle Fälle der Leitfähigkeit, die infolge einer Erschütterung eintritt, erklären. Wie ich schon hervorgehoben habe, kommt es wesentlich auf die Beschaffenheit der Berührungsstelle an. Wenn dieselbe rau und zackig ist, so kann recht gut durch schwingende Erschütterungen das Zwischenmedium durchschlagen werden, so daß auch ohne Verkohlung eine ausreichende Leitung für den elektrischen Strom hergestellt wird. Abgesehen von diesen Fällen erscheinen mir aber nunmehr zwei große bisher völlig voneinander getrennte Gruppen, die Leitfähigkeit des Kohärrers herbeizuführen, entweder durch elektrische Schwingungen oder durch einen mechanischen Einfluß, einander genähert.

Fassen wir die gewonnenen Resultate zusammen, so ergibt sich:

1. *Wenn die Leitfähigkeit des Kohärrers durch eine mechanische Erschütterung herbeigeführt wird, so vollzieht sich dieselbe durch eine Verkohlung des Zwischenmediums, hervorgerufen durch eine elektrische Ausgleichung an den Kohärrerenden.*

2. *Die herbeigeführte Leitfähigkeit ist der Stärke der mechanischen Schwingungen proportional.*

3. *Dieselbe ist konstant, wenn der Kohärrerstrom seine volle Stärke erreicht, im anderen Falle inkonstant.*

Weitere Versuche mit anderen Stäben und dielektrischen Körpern habe ich vorbereitet und hoffe, sie bald zu vollenden.

Dessau, im Juli 1906.

(Eingegangen 23. Juli 1906.)

## 10. Über die Dampfspannungen von flüssigem Ammoniak; von Otto Brill.

### I. Experimenteller Teil.

Für die Dampfdrucke von Ammoniak liegen bisher Messungen von Faraday, Regnault, Pictet und Blümcke vor. Faraday<sup>1)</sup> hat nur einige Beobachtungen zwischen  $-17,8^{\circ}$  und  $29,4^{\circ}$  gemacht; Regnault<sup>2)</sup> hat diese Dampfdrucke sehr eingehend zwischen  $-30^{\circ}$  und  $+100^{\circ}$  gemessen, während Pictet<sup>3)</sup> für das Intervall von  $-30^{\circ}$  bis  $+50^{\circ}$  eine mit Regnault fast vollständig übereinstimmende Tabelle gibt. Schließlich hat Blümcke<sup>4)</sup> vier Messungen bei  $-18,5$  bei  $0^{\circ}$ ,  $+34,0^{\circ}$  und  $+63,5^{\circ}$  vorgenommen, die sich in die Regnaultschen Zahlen gut einreihen lassen.

Unterhalb des Siedepunktes lagen bis jetzt keine Beobachtungen des Dampfdruckes vor, wengleich gerade die niedrigeren Drucke eine exaktere Prüfung der Dampfdruckformeln gestatten und auch praktisch von größerem Interesse zu sein scheinen.

Für die Messung sehr niedriger Dampfspannungen bietet die dynamische Durchleitungsmethode wesentliche Vorteile gegenüber der statischen. Sie beruht im wesentlichen darauf, daß eine gemessene Menge eines indifferenten Gases durch die Flüssigkeit oder durch die Schichte der festen Substanz ge-

1) M. Faraday, Phil. Trans. 135. p. 155. 1845.

2) V. Regnault, Mém. de l'Académ. des Sciences 26. p. 608. 1862. Unter den im „Dictionnaire de Chimie“ par Wurtz, Bd. I abgedruckten niedrigeren Zahlen, die offenbar auf früheren Berechnungen Regnaults beruhen, sind auch drei aber offenbar unrichtige Werte unter  $-30^{\circ}$  angegeben, die in der späteren Tabelle nicht wiederholt sind.

3) J. C. E. Pictet, Nach Landolt-Börnsteins Tabellen 3. Aufl.

4) A. Blümcke, Wied. Ann. 34. p. 10. 1888.



schiekt wird und die mitgeführte Substanzmenge bestimmt wird. Durch Anwendung von maßanalytischen oder kalorimetrischen Verfahren zur Bestimmung dieser Substanzmenge kann diese Methode leicht bis zu Dampfdrücken von einigen Tausendstel Millimetern hinab verwendbar gemacht werden. Im vorliegenden Fall wurde zunächst diese Methode angewandt, um aber später, als sich herausstellte, daß der Dampfdruck des Ammoniaks einige Grade unter dem Erstarrungspunkt schon über 30 mm betrug, also statisch recht gut meßbar war, zugunsten der statischen Methode verlassen zu werden. Immerhin sollen im folgenden auch diese ersten Versuche beschrieben werden, da die Versuchsanordnung wohl auch für ähnliche Bestimmungen brauchbar sein dürfte.

Die Sättigungsgefäße, nach Art der üblichen Waschflaschen geformt, befanden sich in einem Bad, das, aus einem Brei von fester Kohlensäure und Äther bestehend, erlaubte, die Temperatur bis auf 0,1 bis 0,2° nahezu stundenlang konstant zu halten. Ein langsamer Strom von reinem Wasserstoff, der durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet war, passierte die Sättigungsgefäße, worin sich das Ammoniak befand, und nach dem Austreten aus demselben noch zwei Absorptionsgefäße, die mit einer gemessenen Menge 0,1 n.-Schwefelsäure gefüllt wurden. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch aus 10 proz. Natronlauge entwickelt; indem der Entwicklungsstrom mit einem sorgfältig geeichten Ampèremeter gemessen wurde, konnte die Menge des durch den Apparat geschickten Gases genau festgestellt werden. Die Verbindungen waren unter Vermeidung von Kautschukschläuchen sämtlich durch Verschmelzen oder durch Glasschliff und Quecksilberdichtung hergestellt.

Was die Herstellung des flüssigen bez. festen Ammoniaks betrifft, so wurde es in einer Reihe von Versuchen aus dem käuflichen komprimierten Ammoniak durch sorgfältige Reinigung mit einem Apparat, der im Prinzip dem von Franklin und Kraus<sup>1)</sup> entspricht, hergestellt, in anderen Versuchen aber aus gebranntem Kalk und reinstem Chlorammonium,

1) W. S. Franklin u. Kraus, Am. Chem. Journ. 23. p. 279. 1900.

wobei das Gas in gleicher Weise, wie dies Frenzel<sup>1)</sup> angibt, gereinigt wurde. In allen Fällen wurde das Ammoniak in eine Reihe von miteinander verschmolzenen Glasgefäßen 3 bis 4 mal umdestilliert und fraktioniert, um so auch die letzten Spuren von organischen Pyridin- und Aminverbindungen zu entfernen.

Das so gereinigte Ammoniak konnte schließlich mit Hilfe eines Dreiweghahnes direkt in die Sättigungsgefäße destilliert und hier kondensiert werden. In das Sättigungsgefäß war ein Glasrohr eingeschmolzen, in dem sich ein Thermoelement aus Eisen-Konstantan befand. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe dieses Thermoelementes, das an ein Millivoltmeter angeschlossen war. Die Angaben desselben wurden durch Vergleich mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Pentanthermometer an das Wasserstoffthermometer angeschlossen. Zur Kontrolle wurde noch mit Hilfe des Thermoelementes der von Archibald u. McIntosh<sup>2)</sup> sehr genau bestimmte Schmelzpunkt von reinstem Chloroform ( $-63,2^{\circ}$ ) gemessen und in guter Übereinstimmung zu  $-63,1^{\circ}$  erhalten. — Die Temperatur des Äther-Kohlensäurebades wurde, um die Konstanz zu kontrollieren, jeweilig durch das Pentanthermometer festgestellt.

Die aus dem festen Ammoniak mitgeführte Menge Ammoniak wurde in der  $\frac{1}{10}$  Normalschwefelsäure aufgefangen und der Überschuß der Säure durch  $\frac{1}{20}$  Normalbarytwasser mit Nitrophenol als Indikator zurücktitriert. Ist dann  $b$  der Barometerstand während der Versuche,  $a$  die Stromstärke in Ampère des Entwicklungsstromes,  $z$  die Zeitdauer in Minuten und  $c$  die für die Titration der mitgeführten  $\text{NH}_3$ -Menge verbrauchten Kubikzentimeter  $n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$ , so ist nach bekannten Formeln der Dampfdruck

$$p = \frac{b \cdot c \cdot 0,0001}{x \cdot a \cdot 0,0003105 + c \cdot 0,0001}.$$

Die Tab. 1 gibt die Versuchsergebnisse wieder.

1) K. Frenzel, Zeitschr. f. Elektrochem. 6. p. 485. 1900.

2) E. H. Archibald u. McIntosh, Journ. Am. Chem. Soc. 26. p. 305. 1904.

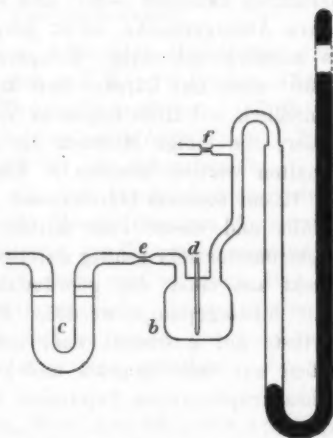
Tabelle 1.

Temperatur	$\alpha$	$\alpha$	$b$	$c \text{ cm}^3 \frac{m}{10} \text{ H}_2\text{SO}_4$	$p \text{ mm Hg}$
-79,3	0,32	210	745,0	10,50	35,9
-79,2	0,38	115	753,0	6,91	36,7
-79,2	0,41	177	762,4	11,42	36,9
-79,0	0,55	100	751,0	8,65	36,4
-79,2	0,61	120	755,6	11,84	37,1
Mittel					36,6

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, wurde schließlich vollständige Sättigung erreicht, da sich für ein Geschwindigkeitsintervall von 0,3—0,6 Amp. die prozentuell mitgeführte Menge  $\text{NH}_3$  nicht ändert. Es ist also der Dampfdruck des Ammoniaks bei der Mitteltemperatur von  $-79,2:36,5 \text{ mm Hg}$ .

Bei dieser Temperatur ist aber Ammoniak schon fest. Um die Dampfdruckformeln für ein möglichst weites Intervall zu prüfen, schien es also erforderlich bei höheren Temperaturen zu arbeiten. Da es nun einerseits sehr schwierig ist, Temperaturbäder zwischen  $-79^\circ$  und  $-30^\circ$  mehrere Stunden lang vollkommen konstant zu halten, andererseits die nach den obigen Ergebnissen zu erwartenden höheren Drucke auch statisch bequem gemessen werden können, wurden die folgenden Versuche nach der statischen Methode vorgenommen.

Den verwendeten Glasapparat gibt die nebenstehende Figur wieder. Das Gefäß  $b$ , in welches das Ammoniak direkt aus den Fraktioniergefäßen durch das Natronkalkrohr  $c$  hineindestilliert wurde, war an ein einseitig geschlossenes hohes Quecksilbermanometer angeschmolzen.  $d$  ist ein dünnwandiges Glasrohr, das in die in  $b$  befindliche



Flüssigkeit bis nahe an den Boden reicht und zur Aufnahme des Thermoelementes bestimmt ist. Nachdem das Ammoniak in *b* hineindestilliert worden war, wurde bei *e* zugeschmolzen und der Apparat, während sich *b* in flüssiger Luft befand, bei *f* an die Pumpe angesetzt und bis auf einige Hundertstel Millimeter ausgepumpt. Indem man dann das Gefäß gegen die Pumpe zu abschloß, die Temperatur bis etwa  $-25^{\circ}$  steigen ließ, sodann nach dem Abkühlen abermals auspumpte und diese Operation wiederholte, wurde erreicht, daß der ganze Apparat mit Ammoniak gefüllt war und die Luft vollständig daraus vertrieben wurde. Schließlich ließ man noch einen Teil des Ammoniaks, während *b* auf  $-75^{\circ}$  gebracht wurde, zur Pumpe zu verdampfen und schmolz dann den Apparat bei *f* zu.

Die Beobachtungen wurden so vorgenommen, daß, sobald die Temperatur in *b* konstant geworden war und das Quecksilber im Manometer nicht mehr stieg, der Stand desselben mit Hilfe eines Fuessschen Kathetometers auf einige Hundertstel Millimeter genau abgelesen wurde. Die Temperaturen zwischen  $-80^{\circ}$  und  $-77,5^{\circ}$  konnten durch Kohlen säure-Äthergemische leicht hergestellt werden. Dagegen ist es ziemlich schwierig, Temperaturen zwischen  $-77,5^{\circ}$  und  $-30^{\circ}$  auch nur kürzere Zeit konstant zu halten. Ich erhielt schließlich mit Hilfe folgender Versuchsanordnung Temperaturbäder, die einige Minuten bis auf etwa  $0,1^{\circ}$  genau konstant gehalten werden konnten<sup>1)</sup>: Ein versilbertes Dewargefäß von ca. 12 cm innerem Durchmesser wurde mit absolutem Alkohol gefüllt und dieses Bad mittels eines Glasrührers mit einem Elektromotor sehr kräftig durchgerührt. In den Alkohol konnte direkt aus einer der gebräuchlichen Versandflaschen flüssige Luft hineingepumpt werden. Da dieses Bad gegen Wärmeverluste gut geschützt war, erfolgte die Wärmeabgabe nach außen nur sehr langsam und konnte leicht durch kontinuierliches, tropfenweises Zupumpen von flüssiger Luft kompensiert werden.

Tab. 2 gibt die Mittelwerte einer Anzahl von untereinander gut übereinstimmenden Versuchsreihen an. Der dynamisch

1) Eine ähnliche Versuchsanordnung beschrieben inzwischen Steele, Archibald u. McIntosh, Zeitschr. f. physik. Chem. 55, p. 129. 1906.

gemessene Wert des Dampfdruckes bei  $-79,2^{\circ}$  reiht sich in die statisch gemessenen Werte gut ein.

Tabelle 2.

$t$	absolute Temp.	Beob. $p$ kor. mm Hg	inter- poliert $p$	$t$	absolute Temp.	Beob. $p$ kor. mm Hg	inter- poliert $p$
-80,0	193,0	35,2	—	-59,5	213,5	172,4	—
-79,0	194,0	38,0	—	-56,5	216,5	210,0	—
-77,6	195,4	44,1	—	-54,4	218,6	239,5	—
-75,1	197,9	51,8	—	-50,7	222,3	309,3	—
-72,7	200,3	62,5	—	-50,0	223,0	—	323,3
-70,4	202,6	74,9	—	-46,2	226,8	403,5	—
-70,0	203,0	—	77,2	-45,0	228,0	437,1	—
-68,3	204,7	87,5	—	-41,5	231,5	521,9	—
-64,4	208,6	116,0	—	-40,0	233,0	—	563,1
-62,8	210,2	136,0	—	-39,8	233,2	568,2	—
-60,8	212,2	157,6	—	-38,2	234,8	610,4	—
-60,0	213,0	—	166,6	-33,0	240,0	761,0	—

## Schmelzpunkt und Siedepunkt.

Für den Schmelzpunkt von Ammoniak liegen sehr differierende Angaben vor. Holborn und Wien<sup>1)</sup> fanden  $-78,8^{\circ}$ , während Ladenburg und Krügel<sup>2)</sup> zunächst  $-77,05^{\circ}$  angeben, diesen Wert aber in einer späteren Arbeit<sup>3)</sup> auf  $-75,5^{\circ}$  korrigieren. Dickerson<sup>4)</sup> fand für den Schmelzpunkt  $-77^{\circ}$ . Ich verfuhr so, daß ich eine wie oben beschrieben dargestellte mehrfach sorgfältig fraktionierte Menge flüssigen Ammoniaks in ein weites Probierrohr destillierte, das Thermoelement mitten in der Flüssigkeit fixierte und diese nun in einem Bad von flüssiger Luft vollständig erstarren ließ. Dann wurde das Probierrohr herausgenommen und in einem gut geschützten leeren Dewargefäß langsam erwärmen gelassen. Für den

1) L. Holborn u. W. Wien, Wied. Ann. 59. p. 213. 1896.

2) A. Ladenburg u. C. Krügel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32. p. 1818. 1899.

3) l. c. 33. p. 637. 1900.

4) Vgl. T. O'Connor Sloane, „Liquid Air and Liquefaction of Gases“, London 1900.

Schmelzpunkt wurde so die Temperatur  $-77,7^{\circ}$  gefunden, bei der das Thermoelement 20 Minuten lang Konstanz anzeigte.

Für den Siedepunkt von Ammoniak fanden Regnault<sup>1)</sup>  $-38,5^{\circ}$ , Loir und Drion<sup>2)</sup>  $-35,7^{\circ}$ , Joannis<sup>3)</sup>  $-38,2^{\circ}$  und Dickerson<sup>4)</sup>  $-33,0^{\circ}$ . Aus der Tab. 2 ergibt sich für den Siedepunkt unter 761 mm Druck  $-33,0^{\circ}$ . In guter Übereinstimmung damit fand ich bei einer Anzahl von direkten Bestimmungen unter Anwendung von Platinfolie und Glasfäden zur Vermeidung der Siedeverzögerung bei einem äußeren Druck von 758 mm den Siedepunkt zu  $-33,1^{\circ}$ . Danach wird man im Mittel  $-33,0^{\circ}$  als den Siedepunkt des reinen Ammoniaks bei Atmosphärendruck annehmen können.

## II. Theoretischer Teil.

Die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur ist ein Problem, das in jüngster Zeit besonders wichtig geworden ist, seit W. Nernst in seiner Arbeit „Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen“<sup>5)</sup> gezeigt hat, daß man aus dem Verlauf der Dampfdruckkurve eines Körpers „chemische Konstanten“ abzuleiten vermag, die das chemische Verhalten dieses Körpers völlig charakterisieren, mit deren Hilfe es also möglich ist, bei Kenntnis der Wärmetönungen die chemischen Gleichgewichte ohne weitere experimentelle Daten vollständig zu beherrschen.

1. Was zunächst die einfache van der Waalssche Formel<sup>6)</sup> anbetrifft:

$$(1) \quad \log \frac{\pi}{p} = a \left( \frac{\tau}{T} - 1 \right),$$

so hat Nernst in der zitierten Abhandlung gezeigt<sup>5)</sup>, daß diese Formel nur dann gilt, wenn man annimmt, daß  $a$  für jede Substanz einen anderen Wert besitzt. Indem er für eine Reihe von verschiedenen Substanzen die Dampfdruckkurven mit  $\tau/T - 1$  als Abszissen und mit  $\log \pi/p$  als Ordinaten be-

1) V. Regnault, l. c.

2) Zitiert nach: L. Bronn, „Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel“, Berlin 1905.

3) W. Nernst, Nachr. d. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1906. p. 1.

4) van der Waals, Kontinuität etc. p. 147.

5) W. Nernst, l. c. p. 9.

zeichnet, erhält er nicht wie Formel (1) verlangt, für alle dieselbe gerade Linie, sondern eine Anzahl von divergierenden allerdings nahezu geraden Linien. Prüfen wir nun die oben erhaltenen Resultate und damit im Zusammenhang die von Regnault<sup>1)</sup> gemessenen höheren Drucke auf die Konstanz von  $a$ , so erhält man Tab. 3, die eine Prüfung der obigen Gleichung über ein sehr großes Temperaturintervall ermöglicht. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist  $a$  nahezu konstant 3,0. Die entsprechende Kurve zeigt nur bei ganz niedrigen und bei den höchsten Drucken eine schwache Krümmung nach oben.<sup>1)</sup>

Tabelle 3.

$T$	$p$ mm	$\log \pi/p$	$\tau/T-1$	$a$	$T$	$p$ Atm.	$\log \pi/p$	$\tau/T-1$	$a$
195,4	44,1	3,293	1,065	3,09	243	1,14	2,000	0,660	3,03
197,9	51,8	3,223	1,039	3,10	248	1,45	1,896	0,628	3,02
200,3	62,5	3,142	1,015	3,09	253	1,83	1,795	0,595	3,02
204,7	87,5	2,996	0,971	3,08	258	2,24	1,707	0,564	3,03
208,6	116,0	2,873	0,934	3,07	263	2,82	1,607	0,534	3,01
210,2	136,0	2,804	0,920	3,06	273	4,19	1,435	0,485	2,96
213,5	172,4	2,701	0,890	3,02	283	6,02	1,277	0,426	3,00
218,6	239,5	2,558	0,846	3,02	293	8,41	1,132	0,377	3,00
222,3	309,3	2,447	0,815	3,00	303	11,45	0,999	0,332	3,01
226,8	403,5	2,332	0,779	3,00	313	15,26	0,873	0,289	3,02
228,0	437,1	2,297	0,770	2,98	323	19,95	0,757	0,249	3,03
231,5	521,9	2,219	0,743	2,99	333	25,63	0,648	0,212	3,06
234,8	610,4	2,152	0,719	3,00	343	32,47	0,547	0,176	3,09
240,0	761,0	2,056	0,681	3,02	353	40,59	0,449	0,143	3,15

2. Da die van der Waalssche Gleichung nicht genügt, hat sie Nernst<sup>2)</sup> zunächst in eine angenäherte empirische Gleichung abgeändert, wonach

$$(2) \log \frac{\pi}{p} = 1,75 \log \frac{\tau}{T} + \alpha \left[ \left( \frac{\tau}{T} - 1 \right) - \frac{1}{2,36} \left( 1 - \frac{T}{\tau} \right) \right].$$

1) Für die kritische Temperatur  $\tau$  fanden Dewar (Phil. Mag. (5) 13, p. 210) 403,0° absolut; Vincent u. Chappuis (Journ. de phys. (2) 5, p. 58) 404,0°; für den kritischen Druck  $\pi$  geben Dewar 115,0 Atm., Vincent u. Chappuis 113,0 Atm. an; bei obigen Rechnungen sind daher die Mittelwerte  $\tau = 403,5^\circ$ ;  $\pi = 114$  Atm. verwendet worden.

2) W. Nernst, l. c.



In dieser Formel ist der Faktor  $\alpha'$  um so größer, d. h. die obigen Kurven verlaufen um so steiler, je größer das Molekulargewicht der betreffenden Substanz ist und je mehr Atome im Molekül vorhanden sind.

Wie aus Tab. 4 hervorgeht, in welcher die Werte der zweiten Rubrik nach dieser Formel berechnet sind, ergibt sich für Ammoniak annähernde Übereinstimmung, wenn man  $\alpha = 3,21$  setzt.

Tabelle 4.

$T$	$p$ ber. nach (2)	$p$ beob.	$p$ ber. nach (3)	$T$	$p$ ber. nach (2)	$p$ beob.	$p$ ber. nach (3)
195,4	45,8	44,1	43,9	216,5	209,8	210,0	204,6
197,9	58,0	51,8	58,7	218,6	239,3	239,5	233,5
200,3	68,2	62,5	64,7	222,3	301,5	309,3	294,1
202,6	80,9	74,9	77,2	226,8	394,4	403,5	384,0
204,7	94,3	87,5	90,5	228,0	420,2	437,8	411,5
208,6	124,3	116,0	119,6	231,5	511,7	521,9	501,0
210,2	138,6	136,0	133,9	233,2	565,0	568,2	550,1
212,2	157,6	157,6	153,5	234,8	611,0	610,4	599,2
213,5	172,6	172,4	167,6	240,0	811,0	761,0	787,0

3. Da auch die abgeänderte Formel (2) nur angenähert gilt (auch in unserem Falle versagt sie für niedrigere Drücke), hat Nernst auf thermodynamischem Wege eine genauere Formel für die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur abgeleitet.

Danach ist

$$(3) \quad \log p = -\frac{\lambda_0}{4,571 T} + \frac{3,5}{R} \log T - \frac{\varepsilon}{2,3 R} T + C.$$

Darin ist  $\lambda_0$  die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt, die sich ebenso wie die Konstante  $\varepsilon$  nach der Gleichung

$$\varepsilon = \frac{1}{2 T_1} \left( 3,5 - \frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda_1 \lambda_0}{R T_1^2} \frac{p_1}{\pi} \right)$$

berechnen lassen, wenn man für eine Temperatur  $T_1$  den Wert der Verdampfungswärme  $\lambda_1$  und von  $d\lambda/dT$  kennt.  $C$  ist die „chemische Konstante“ der betreffenden Substanz.

Für Ammoniak findet Nernst mit Hilfe des Regnaultschen Wertes für den Dampfdruck bei  $T = 273$  und den von

Dieterici<sup>1)</sup> bestimmten Verdampfungswärmen für 273 und 293° diese Konstanten zu  $\lambda_0 = 6580$ ,  $\varepsilon = 0,02785$ .

Setzen wir ferner für die chemische Konstante des Ammoniaks  $C = 3,31$ <sup>2)</sup>, so gelangen wir zu den in der Tab. 4 in der vierten Rubrik berechneten Werten für den Dampfdruck des Ammoniaks.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die Übereinstimmung der Formel (3) mit den Tatsachen als eine sehr gute zu bezeichnen.

Aus den obigen Zahlen ergibt sich die Verdampfungswärme, berechnet nach der von Nernst gegebenen Gleichung<sup>3)</sup>

$$\lambda = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1} \left(1 - \frac{p}{\pi}\right)$$

aus den Dampfdrucken für den Siedepunkt  $T_0$  zu  $\lambda' = 5450$  cal. Die sogenannte Troutonsche Konstante  $\lambda'/T_0$  ist sonach für Ammoniak 22,7. Wie in der mehrfach zitierten Arbeit von Nernst gezeigt wird, hat dieser Faktor nur im beschränkten Temperaturintervall einen Wert von 20—22, wie ihn die Troutonsche Regel verlangt, läßt sich dagegen allgemein wiedergeben durch

$$\lambda'/T_0 = 8,5 \log T_0.$$

Für Ammoniak würde diese neue Regel einen Wert von nur 20,2 ergeben. Somit verhält sich Ammoniak hier wie eine schwach assoziierende Flüssigkeit, was ja auch mit seinem sonstigen Verhalten übereinstimmt.

Für die chemische Konstante des Ammoniaks fanden wir  $C = 3,31$ . Die Formel (3) ist in bezug auf  $C$  für höhere Drucke durchaus nicht so empfindlich als für niedrigere. Es zeigt sich also, daß zur Bestimmung von  $C$  die Messung der kleineren Dampfdrucke besonders geeignet ist. Man wird also den Wert 3,31 für die chemische Konstante des Ammoniaks als recht sicher annehmen können. Als Näherungsregel für die Bestimmung von  $C$  gibt Nernst<sup>4)</sup> an, daß  $C$  den 1,1fachen Wert der Konstanten  $a$  aus der van der Waalsschen Dampf-

1) C. Dieterici, Zeitschr. f. Kälteindustrie 1904.

2) Nernst rechnet mit dem nur sehr wenig verschiedenen Wert 3,28.

3) W. Nernst, l. c.

4) W. Nernst, l. c.

druckformel hat. Wir fanden in der Tat  $a=3,0$ , somit  $C=3,3$  in sehr guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert.

Nachdem diese Arbeit bereits abgeschlossen war, erschien eine Arbeit von Perman über die spezifischen Volumina von Ammoniak mit einem Anhang von Davies<sup>1)</sup> über die Dampfdrucke von flüssigem Ammoniak. Davies hat nach der statischen Methode in Kohlensäure-Ätherbädern diese Dampfdrucke von  $-50^{\circ}$  bis  $-5^{\circ}$  gemessen. Unterhalb des Siedepunktes wurden von Davies nur zwei Zahlen bestimmt, die mit meinen Werten gut übereinstimmen:

Bei  $-49,8^{\circ}$  fand Davies 297,95 mm; meine Kurve gibt 295,8 mm an,  
„  $-41,0$  „ „ 530,95 „ ; „ „ „ 533,0 „ an.

Für den Siedepunkt interpoliert Davies aus seinen Werten  $-33,5^{\circ}$ ; doch scheint mir meine Zahl, die ein Mittel aus zahlreichen direkten Bestimmungen des Siedepunktes darstellt, sicherer zu sein.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, auch hier Hrn. Prof. Nernst für die Anregung zu dieser Arbeit und sein reges Interesse an der Durchführung derselben, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Berlin, Physik.-chem. Inst. d. Univ, Juni 1906.

1) J. H. Davies, Proc. Roy. Soc. 78. p 41. 1906.

(Eingegangen 15. August 1906.)

**11. Erweiterung des Existenzbereiches  
flüssiger Kristalle durch Beimischungen;  
von O. Lehmann.**

Fließende und flüssige Kristalle können ebenso wie feste entweder *enantiotrope* oder *monotrope* Modifikationen<sup>1)</sup> des betreffenden Stoffs sein. Unter enantiotropen Modifikationen verstehe ich solche, deren Existenzbereich durch zwei „Umwandlungstemperaturen“ abgegrenzt ist. Beispielsweise hat das reine Ammoniumnitrat *fünf* feste enantiotrope Modifikationen, von welchen stabil bestehen: die reguläre zwischen 161 und 125,6°, die tetragonale zwischen 125,6 und 82,8°, die monokline zwischen 82,8 und 32,4°, die rhombische zwischen 32,4 und -16° und die erst vor kurzem (von mir) neu aufgefundenen<sup>2)</sup> von -16° vermutlich bis zum absoluten Nullpunkt, wenigstens bis zur Temperatur der flüssigen Luft.

Außerhalb des stabilen Existenzbereiches, also bei Überschreitung der höher liegenden Umwandlungstemperatur oder Unterschreitung der tiefer liegenden, ist eine enantiotrope Modifikation labil, d. h. sie wandelt sich, mit der bei der betreffenden Temperatur stabilen Modifikation in Berührung gebracht, in diese um mit einer *Geschwindigkeit*, die mit zunehmendem Temperaturabstand vom Umwandlungspunkt bis zu einem Maximum wächst und dann wieder abnimmt.

1) Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 1. p. 97. 1877 (Dissert. 1876), worin die Bezeichnungen physikalisch polymer und metamor gewählt sind, und Molekularphysik 2. p. 119. 1888.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 18. p. 801. Anm. 1. 1905 und Frick, Physik. Technik 7. Aufl. 1. (2) p. 1160. Die Umwandlungstemperatur war, wie an der ersteren Stelle angegeben, provisorisch zu -4° (von Hrn. Dr. Sieveking) bestimmt worden. Nach F. Wallerant (Compt. rend. 142. p. 217. 1906) ist der richtige Wert -16° und das Kristallsystem dieser Modifikation ist das tetragonale, ähnlich wie das der zweiten, zwischen 82,8 und 125,6° beständigen Modifikation. Bei Umwandlung derselben in die rhombische durch Erwärmen tritt Kontraktion ein, die Umwandlung kann deshalb auch durch Druckvermehrung bewirkt werden.

Auch falls ein solcher Anlaß zur Umwandlung durch Berührung mit der stabilen Modifikation nicht gegeben ist, wandelt sich die labile Modifikation nach Ablauf einer bald kurzen, bald langen, aber nicht scharf bestimmten Zeit, welche ihre „Lebensdauer“ genannt werden kann, von selbst in die stabile Modifikation um.

Ist die Substanz mit einer anderen isomorphen oder nicht isomorphen zu *Mischkristallen* vereinigt, so sind die Umwandlungstemperaturen, somit auch die Existenzbereiche der einzelnen Modifikationen andere, die Umwandlungsgeschwindigkeit ist vermindert, die Lebensdauer vergrößert.<sup>1)</sup> Beispielsweise können diese Änderungen nach meinen Beobachtungen (1876) bei Ammoniumnitrat hervorgebracht werden durch Zusammenkristallisierenlassen mit Kaliumnitrat oder Natriumnitrat. Nach Wallerant (1905) kann durch Beimischung von Cäsiumnitrat die bei höherer Temperatur auftretende tetragonale Modifikation so stabil gemacht werden, daß sie bei Abkühlung unter Übergehung der zwischenliegenden Modifikationen sich direkt in die unter  $-16^{\circ}$  stabile tetragonale Modifikation umwandelt.<sup>2)</sup>

Monotrope Modifikationen sind nicht zwischen zwei Umwandlungstemperaturen stabil, sondern entweder überhaupt labil oder überhaupt stabil, so daß sich bei Berührung derselben die Umwandlung immer nur in einem Sinne vollzieht, während die enantiotropen je nach der Höhe der Temperatur sich im einen oder entgegengesetzten Sinn umwandeln können. Sie bilden sich aus überkühlten Schmelzen oder Lösungen und die labile hat stets den niedrigeren Schmelzpunkt bez. die größere Löslichkeit. Man kann ihr Verhalten auch kurz so beschreiben, daß sie enantiotropen Modifikationen gleichen, deren Umwandlungstemperatur in die stabile Modifikation über dem Schmelzpunkt liegt. Demgemäß läßt sich erwarten, daß (ebenso wie bei labilen enantiotropen Modifikationen) durch fremde Beimischungen ihre Umwandlungsgeschwindigkeit ver-

1) Vgl. O. Lehmann, Wied. Ann. 24. p. 13. 1885; Molekularphysik 1. p. 788 ff. 1888.

2) Wallerant konnte übrigens einen Umwandlungsvorgang nicht beobachten und ist deshalb, sowie aus verschiedenen anderen Gründen der Ansicht, die beiden tetragonalen Modifikationen seien ihrem Wesen nach gar nicht verschieden, sondern identisch.

mindert, ihre Lebensdauer erhöht werde, was auch in der Tat zutrifft; ja, es ließe sich denken, daß ihr hypothetischer Umwandlungspunkt unter den Schmelzpunkt heruntergebracht werden könnte, daß sie sich also auf diesem Wege geradezu in enantiotrope Modifikationen verwandeln ließen. Auch dies habe ich bei meinen neuesten Versuchen bestätigt gefunden. Anfänglich war ich im Gegenteil der Meinung gewesen, es bestehe ein grundsätzlicher Unterschied zwischen diesen beiden Arten polymorpher Modifikationen, etwa derart, daß die enantiotropen als „physikalisch polymere“, die monotropen als „physikalisch metamere“ zu deuten wären. Die erwähnten neuesten Untersuchungen haben aber ergeben, daß dieser Unterschied nicht besteht, insofern bei chemisch analog zusammengesetzten Körpern die „korrespondierenden“ fließend-kristallinen Modifikationen sowohl enantiotrope wie monotrope sein können und daß sich tatsächlich durch geringfügige fremde Zusätze die enantiotropen in monotrope überführen lassen (worauf auch schon Hr. R. Schenk aufmerksam gemacht hatte)<sup>1)</sup>, daß aber namentlich, was weit mehr beweisend ist, auch aus monotropen enantiotrope Modifikationen werden können.

Eine Erhöhung der Stabilität monotroper fließender Kristalle durch geeignete Zusätze beobachtete ich zuerst bei *Ammoniumoleat*. Um dasselbe möglichst rein zu erhalten, leitete ich Ammoniakgas, wie es in Stahlflaschen käuflich ist, in mit Alkohol versetzte Ölsäure bis zum Auftreten von starkem Ammoniakgeruch. Das entstandene Präparat erwies sich zwar fließend-kristallinisch, hatte aber außerordentlich kurze „Lebensdauer“, d. h. es wandelte sich wenige Minuten nach erneuter Kristallisation aus heißer Lösung auf dem Objektträger des Mikroskopes in die gewöhnliche feste Modifikation um. Erst wenn diese durch Erwärmen abermals aufgelöst und die Lösung überkühlt wurde, kristallisierte die fließende Modifikation aufs neue aus, um aber nach kurzer Zeit abermals zu erstarren. Sowohl für die subjektive Beobachtung wie für die objektive Demonstration war dieses Verhalten äußerst lästig und ich versuchte deshalb, ob nicht durch fremde Zusätze die Lebensdauer der labilen fließend-kristallinen Modifikation erhöht

1) Vgl. O. Lehmann, Flüssige Kristalle p. 191. Anm. 3.

werden könnte. Dies schien von vornherein möglich, weil bei einem im Handel (von E. Merck in Darmstadt) bezogenen Präparat der rasche Verfall der fließenden Kristalle nicht beobachtet worden war, dieselben vielmehr Jahre hindurch sich ganz unverändert erhalten hatten.

In der Tat gelang die gewünschte Erhöhung der Stabilität durch Zusatz anderer Oleate wie Kalium- oder Natriumoleat, welche mit Ammoniumoleat isomorph<sup>1)</sup> sind, besonders gut aber durch Beimischung von Trimethylaminoleat.

Einen anderen, besonders interessanten Fall beobachtete ich bei *Cholesterylacetat*. Bei diesem ist die fließend-kristallinische Modifikation nur aus dem überkühlten Schmelzfluß zu erhalten und zwar (der festen gegenüber) als labile monotrope Modifikation. Durch Zumischung von *Cholesterylbenzoat*, welches eine ganz ähnliche aber enantiotrope Modifikation besitzt, die jedenfalls damit isomorph ist, wird die Lebensdauer außerordentlich vergrößert, ebenso umgekehrt das Existenzbereich der enantiotropen Modifikation. Gleiches gilt für Zumischung von *Cholesterylpropionat* und -oleat und bei Mischung aller vier Substanzen erhielt ich Präparate, die selbst bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange fließend-kristallinisch blieben, während das reine fließend-kristallinische *Cholesterylbenzoat* schon bei 145° erstarrt. Dabei treten die bekannten, bisher unerklärten Farbenschiller<sup>2)</sup> in besonders glänzender Weise auf. Die Untersuchung einer Reihe weiterer Cholesterinverbindungen, welche ich Hrn. Prof. F. M. Jaeger in Zaandam verdanke, führte zur Aufklärung.<sup>3)</sup> Es stellte sich heraus, daß die fragliche Farbenerscheinung auf der Existenz von *zwei fließend kristallinischen Modifikationen* dieser Stoffe beruht, welche sich in beschränktem Maße in einem von Temperatur, Druck

1) Daß auch fließende Kristalle mit anderen Stoffen Mischkristalle bilden können, habe ich bereits in verschiedenen Fällen konstatiert; vgl. *Flüssige Kristalle* pp. 49, 75, 77, 79, 80.

2) Wohl zuerst beobachtet von Planer, *Lieb. Ann.* 118. p. 25. 1861 bei *Cholesterylchlorid*, dann von Löbisch, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 5. p. 513. 1872 beim *Cholesterylamin*; von Latschinoff, *l. c.* 18. p. 1803. 1885 beim *Silbersalz der Cholestensäure*; von Raymann, *Bull. soc. chim. Paris* 47. p. 898. 1887 beim *Cholesterylacetat*; von Reinitzer, *Sitzungsber. d. Wien. Akad.* 97. (1) p. 175. 1888 beim *Cholesterylbenzoat* und *Hydrocarotinbenzoat* (*l. c.* 94. p. 719. 1886).

3) Vgl. O. Lehmann, *Physik. Zeitschr.* 7. p. 578. 1906.



und fremden Beimischungen bestimmtem Verhältnis ineinander lösen können. Solche Lösungen sind es, die die Farbenerscheinung zeigen, die nach Ansicht von Dr. Siedentopf auf Übereinstimmung der Brechung für eine Farbe (Christiansen) beruht, und man kann geradezu aus der auftretenden Farbe auf das Mischungsverhältnis der beiden Modifikationen schließen.

Am deutlichsten sind diese beiden Modifikationen zu beobachten bei *Cholesterylcaprinat* (Erstarrungspunkt  $82,2^{\circ}$ ). Die zwischen  $90,6^{\circ}$  und etwa  $77,4^{\circ}$ <sup>1)</sup> stabile fließend-kristallinische Modifikation I gleicht in allen Eigenschaften derjenigen des Cholesterylbenzoats, die unter  $77,4^{\circ}$ <sup>1)</sup> stabile Modifikation II der des Cholesteryloleats. Um einzelne Individuen der Mod. I zu erhalten, welche wesentlich kleiner, schwächer doppelbrechend und leichter flüssig sind als die der Mod. II, empfiehlt es sich, Anilin als Lösungsmittel zu verwenden, wodurch anscheinend deren Existenzbereich vergrößert wird. Umgekehrt ist zur Erzielung der Mod. II Amylalkohol als Lösungsmittel günstiger, welcher die Bildung der Mod. I einschränkt. Um beide Modifikationen nebeneinander in einzelnen Individuen zu erhalten, so daß es möglich ist, ihre Umwandlung zu beobachten, empfiehlt sich ein Gemenge von Anilin und Amylalkohol. Man sieht dann, daß sofort nach der Umwandlung, die sich durch das Auftreten einer höheren Interferenzfarbe zwischen gekreuzten Nicols kundgibt, die kleinen Individuen zu größeren zusammenfließen, wodurch lebhaftere Bewegung in die Masse kommt, wohl eine Folge der stärkeren Gestaltungskraft<sup>2)</sup> der Mod. II.

Um die erwähnten Farbenerscheinungen zu erhalten, darf kein Lösungsmittel zugesetzt werden, außerdem muß man die Masse durch wiederholtes Andrücken des Deckglases möglichst einheitlich pseudoisotrop machen. Infolge der sogenannten „erzwungenen Homöotropie“ stellen sich nämlich hierbei die Moleküle so, daß die optische Achse überall senkrecht zur angrenzenden Glasfläche wird, das Präparat somit bis auf die sogenannten „öligen Streifen“, wo dies nicht der Fall ist, zwischen gekreuzten Nicols beim Drehen des Objektisches dunkel bleibt. Kühlt man ein solches schwarz erscheinendes

1) Nach brieflicher Mitteilung von Prof. Bakhuis Roozeboom vom 21. Sept. 1906.

2) Vgl. O. Lehmann, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 8. p. 143. 1906.

Präparat der Mod. I ab, so zeigt es, sobald die ersten Moleküle der Mod. II in demselben in Lösung auftreten, violette Farbe, bei weiterer Abkühlung, wobei der Gehalt an solchen Molekülen der Mod. II in einem durch die Temperatur bestimmten Verhältnis zunimmt, geht die Farbe über in dunkelblau, hellblau, grün, gelb, rot etc., d. h. sie durchläuft das ganze Spektrum und gewöhnlich findet dann, wenn rot erreicht ist, die Ausscheidung der gelösten Mod. II in Form von Kristallen statt, es ist die „Umwandlungstemperatur“ der Mod. I in die Mod. II nach der gewöhnlichen Bezeichnungsweise erreicht. Wie man sieht, ist diese Bezeichnung etwas irreleitend, insofern die Mod. II sich tatsächlich schon bei höherer Temperatur, wenn auch nur in Lösung, bildet, die Umwandlungstemperatur ist in Wirklichkeit die Sättigungstemperatur dieser Lösung, ähnlich wie ich es hinsichtlich der Erstarrungstemperatur schon in meiner ersten Abhandlung (1876) dargelegt habe. Auch diese ist nicht eigentlich die Temperatur der Umwandlung der flüssigen in die feste Modifikation, sondern diejenige Temperatur, bei welcher die Lösung der festen Modifikation in der flüssigen ihren Sättigungspunkt erreicht. Die sogenannte Kontinuitätstheorie der Aggregatzustände, welche als unanfechtbares Axiom voraussetzt, daß die Moleküle im festen und flüssigen Zustand identisch sind, hat bisher die Annahme meiner Deutung der Anomalien der Ausdehnung etc. in der Nähe des Erstarrungspunktes durch die Hypothese der Lösung der festen Modifikation in der flüssigen unmöglich gemacht, da es natürlich keinen Sinn hat, von einer solchen Lösung zu sprechen, wenn die Moleküle der beiden Modifikationen gar nicht verschieden sind; die Farbenercheinungen bei Lösung der Mod. II in der Mod. I des Cholesterylcaprinats, welche sich voraussichtlich aus den Lehrsätzen der theoretischen Optik ableiten lassen werden, werfen aber ein helles Licht auf diese Verhältnisse und dürften geeignet sein, auch denjenigen von der Möglichkeit der Mischung verschiedener enantiotroper Modifikationen und von Gleichgewichtszuständen zwischen denselben zu überzeugen, der bisher streng an der Kontinuitäts- oder Raumgittertheorie festgehalten hat, nach welcher sogar zwei polymorphe fest- oder flüssig-kristallinische Modifikationen notwendig dieselben Moleküle haben müssen, weil sich die

Verschiedenheit nicht auf dem Wege der Molekulargewichtsbestimmung oder durch das chemische Verhalten nachweisen läßt. Um diese Verschiedenheit von der eigentlichen „chemischen Isomerie“ zum Ausdruck zu bringen, hat man die Existenz der Modifikationen (in nicht gerade glücklicher Weise) „physikalische Isomerie“ genannt.

Der Einfluß einer fremden Beimischung auf die Stabilität einer Modifikation zeigt sich, wie bereits bemerkt, auch durch Abänderung des durch die auftretende Farbe erkennbaren Gleichgewichtszustandes der beiden miteinander gemischten Modifikationen, z. B. so, daß das Temperaturbereich, in welchem die Farben auftreten, vergrößert wird.

Beispielsweise bewirkt ein Zusatz von Cholesterylcapronat, dessen fließend-kristallinische Modifikation mit der Mod. I des Cholesterylcaprinats isomorph ist, Erniedrigung der Umwandlungstemperatur, d. h. Verminderung der Konzentration der Mod. II in der Lösung in Mod. I derart, daß die der Umwandlung (der Ausscheidung von Kristallen der Mod. II) vorausgehende Farbenerscheinung sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur hält, obschon die Erstarrungstemperatur der fließenden Kristalle des Cholesterylcaprinats bei  $82,2^{\circ}$  liegt. Ähnlich wirkt ein Zusatz von Cholesterylformiat. Besonders schöne und interessante Erscheinungen werden aber erhalten bei Zuzugung von Paraazoxyphenetol. Verwandelt man die Mod. I durch Drücken auf das Deckglas in eine pseudoisotrope zwischen gekreuzten Nicols schwarz erscheinende Masse, so umgibt sich jede zur Ausscheidung kommende Nadel des Phenetols mit einem in allen Farben des Spektrums erglänzenden Hof, violett nach außen gekehrt, da in diesem Hof die Konzentration des Phenetols geringer ist, somit das Gleichgewicht zwischen den beiden Modifikationen zugunsten der Mod. II geändert wird. Schließlich kommt die Mod. II an der Oberfläche der Phenetolkristalle, wenn dort die rote Farbe erreicht ist, wirklich zur Ausscheidung.

*Cholesterylcapyrylat* tritt im reinen Zustande nur aus der überkühlten Schmelze als fließend-kristallinische Mod. I und II auf, welche somit in diesem Falle als monotrope Modifikationen in bezug auf die feste zu bezeichnen wären, während sie in Beziehung aufeinander enantiotrop sind. Ihre Lebensdauer

ist nur sehr kurz. Setzt man aber Paraazoxyphenetol bei, so gelingt es, wenigstens die Mod. I durch Erwärmen der festen Kristalle zu erhalten, d. h. dieselbe in eine enantiotrope Modifikation überzuführen. Die Mod. I wird auch durch Erwärmen der aus der überkühlten reinen Lösung entstandenen Mod. II erhalten. Mit viel Paraazoxyphenetol entstehen ellipsoidische oder zweispitzige zylindrische, gewöhnlich zu Drillingstropfen vereinigte Mischkristalle der Mod. II mit der flüssig-kristallinen Modifikation des Paraazoxyphenetols, ebenso wie bei Verwendung von Cholesterylbenzoat, -caprinat etc.

Ganz ähnlich verhält sich *Cholesterylisovalerat*, welches im reinen Zustand nur die fließend-kristallinische Mod. I als monotrope Modifikation bildet. Durch Zusatz von Paraazoxyphenetol wird dieselbe enantiotrop etc. Im Gegensatz hierzu wirkt ein Zusatz von Cholesterylisobutyrat ungünstig, es treten keine fließenden Kristalle auf, weder solche der einen, noch solche der anderen Substanz. Die fließend-kristallinen Modifikationen von Paraazoxyzimtsäureäthylester und Paraazoxybenzoesäureäthylester scheinen sich mit der Mod. II in allen Verhältnissen mischen zu können.

*Cholesterylisobutyrat* vermochte im reinen Zustand nicht in fließenden Kristallen aufzutreten, wurde aber Paraazoxyphenetol beigemischt, so erschien sowohl die fließend-kristallinische Mod. I wie auch Mod. II, mit gleichen Eigenschaften wie bei den vorgenannten Substanzen. Durch Zusatz von Paraazoxyzimtsäureäthylester konnte wenigstens die Bildung der Mod. I erzwungen werden, Paraazoxybenzoesäureester dagegen hatte diesen Einfluß nicht.

*Cholesterylnormalvalerat* gab im reinen Zustand nur Mod. I, durch Zusatz von Paraazoxyphenetol konnte auch die Bildung der Mod. II erreicht werden; ebenso, wenn auch nur schwierig, bei *Cholesterylpropionat*. Die Ausscheidung der Mod. II erfolgt in beiden Fällen nur an vereinzelten Stellen, da wo nacheinander alle Farben des Spektrums von Violett bis Rot durchlaufen werden. Sie erfolgt unmittelbar vor dem Erstarren, kurz nach dem Auftreten der roten Farbe. Bei *Cholesterylbenzoat*, -acetat, -capronat, -butyrat und -formiat konnte die Ausscheidung der Mod. II (abgesehen von der Bildung von Mischkristalltropfen mit der flüssig-kristallinen Modifikation

des Paraazoxyphenetols) durch Beimischung nicht erreicht werden, doch zeigt der Einfluß der letzteren auf die Farbenerrscheinungen, daß wenigstens die Bildung der Mod. II in Lösung in der Mod. I beeinflußt wird. *Phytosterylvalerat* trat ähnlich wie *Cholesteryloleat* nur in einer der Mod. II der vorigen Stoffe entsprechenden Modifikation auf, welche mit der flüssig-kristallinen des Paraazoxyphenetols sich zu ellipsoidischen Mischkristalltropfen verband, bei *Phytosterylformiat* wurden im reinen Zustande keine fließenden Kristalle erhalten, aber mit Paraazoxyphenetolanisol Mischkristalltropfen.

Daß, wie aus dem über *Cholesterylisobutyrat* mitgeteilten hervorgeht, durch fremde Zusätze die fließend-kristallinen Modifikationen selbst solcher Stoffe haltbar und der Untersuchung zugänglich gemacht werden können, welche sie im reinen Zustande nicht oder nur unter ungewöhnlichen Umständen bilden, habe ich zuerst bei *Paraazophenetol* und *Paraazoanisol* gefunden.

Die früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> hatten, im Gegensatz zu den Mitteilungen von Amerio, ergeben, daß diese Stoffe im reinen Zustande nicht in flüssigen Kristallen auftreten. Veranlaßt durch Hrn. Rotarski<sup>2)</sup> habe ich an einem mir von demselben freundlichst zur Verfügung gestellten Präparat von Paraazophenetol die Untersuchung nochmals aufgenommen, mit dem Ergebnis, daß bei *sehr starker Überkühlung* der Schmelze, wie man sie erzielen kann durch Suspension feiner Tröpfchen der Substanz in geschmolzenem Zucker mit Glyzerin, zunächst tatsächlich eine (monotrop-labile) flüssig-kristallinische Modifikation von kurzer Lebensdauer entsteht. Ihre Kristalltropfen zeigen relativ sehr starken Dichroismus (hellgelb-dunkelorange); sowie starke Doppelbrechung, während bei den auf gleiche Weise zu erhaltenden Kristalltropfen von Paraazoanisol sowohl Dichroismus wie Doppelbrechung wesentlich schwächer sind — ganz analog wie auch bei Paraazoxyphenetol der Dichroismus stärker hervortritt als bei Paraazoxyanisol.

1) Vgl. *Flüssige Kristalle* p. 53. Dort findet sich übrigens in Zeile 15 von oben ein störender Druckfehler, indem Azoxyphenetol bez. -anisol gesetzt ist, statt Azophenetol bez. -anisol.

2) Vgl. F. Dreyer u. Th. Rotarski, *Zeitsch. f. physik. Chem.* 54. p. 366. 1906.

Um die flüssig-kristallinische Modifikation soweit stabil zu machen, daß sie auch bei geringen Graden von Überkühlung auftritt, genügt es die beiden Substanzen zu mischen. Stellt man z. B. ein Präparat her, welches auf der einen Seite die Schmelze der einen Substanz enthält, auf der anderen die der zweiten und in der Mitte die Mischung, so sieht man bei der Abkühlung die festen Kristalle der einen bez. anderen Substanz gegen die Mitte zu wachsen, dort aber erscheint zunächst die flüssig-kristallinische Mischsubstanz.

Daß Beimischung von Paraazoxyphenetol bez. -anisol zu Paraazophenetol bez. -anisol das Auftreten von Mischkristalltropfen bedingen kann, habe ich schon früher beobachtet. Es lag natürlich nahe, anzunehmen, diese Kristalltropfen seien als solche des Paraazoxyphenetols bez. -anisols aufzufassen, welche Paraazophenetol bez. -anisol in Lösung enthalten. In Wirklichkeit kann dies aber nicht zutreffen, da die Menge der letzteren Substanzen in den Tropfen weitaus vorherrscht, und schon die Aufnahme relativ geringer Mengen isotroper Substanzen die Kristalltropfen pseudoisotrop macht, was hier nicht der Fall ist.

Besonders auffallend ist die bereits früher<sup>1)</sup> beschriebene Wirkung einer Beimischung von Paraazoxymzimsäureäthylester zu Paraazophenetol bez. -anisol. Die flüssig-kristallinischen Modifikationen beider Stoffe sind nicht wie im vorigen Falle in allen Verhältnissen miteinander mischbar, sondern nur beschränkt; immerhin werden die labilen monotropen Kristalltropfen des Paraazoanisols bez. -phenetols durch die Beimischung so stabil, daß sie sich lange Zeit halten. Ihre Struktur kann fast völlig pseudoisotrop werden, d. h. sie erscheinen zwischen gekreuzten Nicols dunkel, nur am Rande, an den Stellen, welche den Nicoldiagonalen nicht parallel sind, hell; sie zeigen aber sofort starke Doppelbrechung, wenn man z. B. durch Drücken mittels einer Präpariernadel auf das Deckglas, die Flüssigkeit ins Strömen bringt.

Daß umgekehrt auch die fließend-kristallinische Modifikation des Paraazoxymzimsäureäthylesters z. B. Paraazophenetol aufnimmt, geht aus ihrem wesentlich gesteigerten Dichroismus

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 19. p. 411. 1906.

hervor; sie wird durch diese Beimischung „künstlich gefärbt“. Ihre fließenden Kristalle wachsen aus der übersättigten Lösung in der pseudoisotropen flüssig-kristallinen Modifikation des Paraazophenetols wie aus einer gewöhnlichen Lösung, doch kommt ihre molekulare Richtkraft auf die Moleküle der pseudoisotropen Masse in der Weise zur Geltung, daß sie zwischen gekreuzten Nicols da, wo ihre Auslöschungsrichtungen nicht den Nicoldiagonalen parallel sind, von einem hellen Hof umgeben scheinen, wie ich es schon am angegebenen Orte abgebildet habe.<sup>1)</sup>

Ähnlich wirken auf Paraazoxyanisol bez. -phenetol auch Beimischungen von Anisaldazin oder Methoxyzimtsäure.

Andere Fälle, in welchen es auf Grund der dargelegten Möglichkeit, die Stabilität fließend-kristallinischer Modifikationen durch Beimischung zu erhöhen, gelungen ist, solche Modifikationen bei Stoffen aufzufinden, die sie ihrer chemischen Zusammensetzung nach bilden müssen, bei welchen aber die Bildung im reinen Zustande nicht zu beobachten war, sind eine Reihe der in neuester Zeit von Hrn. Vorländer<sup>2)</sup> dargestellten Verbindungen. So vermutete Vorländer auf Grund der chemischen Analogie mit Paraazoxyzimtsäureäthylester, daß sämtliche aliphatische Ester der Paraazoxyzimtsäure vom Methyl- bis zum Cetylester die kristallinisch-flüssige Phase bilden müssen. Die Vermutung fand sich bestätigt, als er diese Stoffe wirklich darstellte. Abweichend von den aliphatischen Estern war dagegen bei dem Benzylester der Paraazoxyzimtsäure keine kristallinische Flüssigkeit zu beobachten (l. c. p. 806). Er veranlaßte mich, Versuche anzustellen, ob sie nicht vielleicht doch erhalten werden könnte und ich war in der Tat in der Lage, ihr Auftreten zu erzwingen durch Beimischung von Paraazoxybenzoesäureäthylester. Es entstanden kugelförmige Gebilde ähnlich wie bei Paraazoxyzimtsäureäthylester, welchen augenscheinlich die fließend-kristallinische Modifikation des Paraazoxybenzoesäureäthylesters beigemischt ist, denn es ließen sich alle Übergänge zu den reinen fließenden Kristallen des letzteren erzielen. Beimischung von Paraazoxyzimtsäureäthylester, Paraazoxyphenetol oder Anisaldazin hatte keinen Erfolg, vermutlich weil sich keine Mischkristalle mit diesen Stoffen bilden können.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 19. p. 409, Fig. 4. 1906.

2) D. Vorländer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 39. p. 808. 1906.



Beim *Paraaminobenzalazin* (l. c. p. 808) konnte nur unter besonders günstigen Bedingungen (starke Überkühlung) das Auftreten einer anisotropen Flüssigkeit beobachtet werden. Es gelang mir, sie dauernd zu erzwingen durch Zusatz von *Paraazoxyzimtsäureäthylester*. Die entstehenden Kristalltropfen waren anscheinend vollkommen flüssig und kugelförmig.<sup>1)</sup>

*Paraazoxybenzalacetophenon* (l. c. p. 810) gab mit *Paraazoxyzimtsäureäthylester* eine flüssig-kristallinische Modifikation, aus welcher die fließenden Kristalle der Beimischung sich wie aus einer gewöhnlichen Lösung ausschieden.

*Paraacetyloxybenzalazin* (l. c. p. 810) trat in reinem Zustande nur sehr flüchtig in flüssig kristallinischen Tropfen auf. Dieselben konnten haltbar gemacht werden durch Zusatz von *Paraazoxyzimtsäureäthylester*.

Voraussichtlich wird es durch diese Methode der Erhöhung der Stabilität durch Beimischungen gelingen, noch in zahlreichen anderen Fällen die Existenz fließend-kristallinischer Modifikationen aufzudecken und das Gleichgewicht der verschiedenen Modifikationen in Lösung und seine Abhängigkeit von Temperatur und Druck näher zu studieren, was um so größeres Interesse hat, als nach der Kontinuitätstheorie der Aggregatzustände Existenz der Modifikationen in Lösung vollkommen ausgeschlossen ist.

Karlsruhe, 10. August 1906.

1) Die fließenden Kristalle des Zusatzes bilden mit den festen Kristallen des *Paraaminobenzalazins* Schichtkristalle, d. h. sie setzen sich während des Wachstums in regelmäßiger Stellung daran.

(Eingegangen 14. August 1906.)

*Anmerkung bei der Korrektur.* Der Königl. Akademie der Wissenschaften in Amsterdam wurde die Beschreibung der Präparate des Hrn. F. M. Jaeger am 26. Mai vorgelegt. Dieselbe ist in den Berichten der Akademie vom 21. August d. J. erschienen. Bezüglich des Näheren, insbesondere welche Modifikationen als monotrop und welche als enantiotrop zu betrachten sind, sei auf diese Abhandlung verwiesen.

#### Berichtigung.

Bd. 20 p. 982 Zeile 14 v. o. statt *thermischen* lies: *theoretischen*.

nter  
das  
den.  
von  
ofen

ara-  
ion,  
wie

Zu-  
auf.  
ron

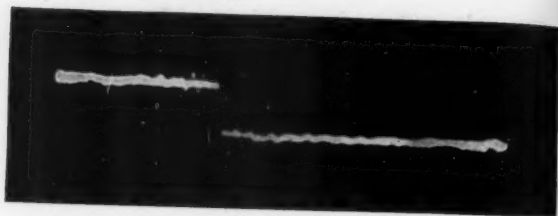
ng  
hl-  
ner  
er-  
eit  
so  
er  
ll-

en  
ch

-  
n.  
r  
,  
.

B

C



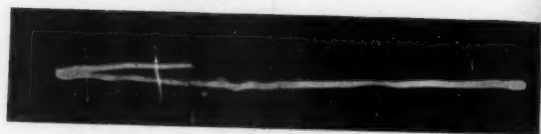
D

A

Fig. a.

C

B



D

A

Fig. b.

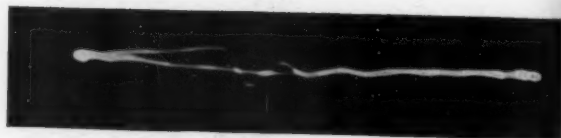
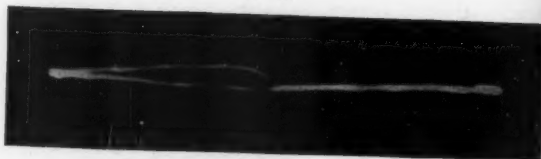


Fig. c.

C E

B



D

A

Fig. d.

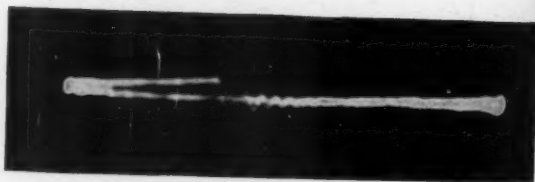


Fig. e.

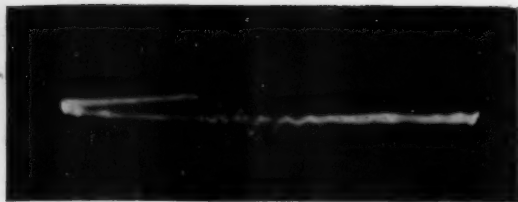


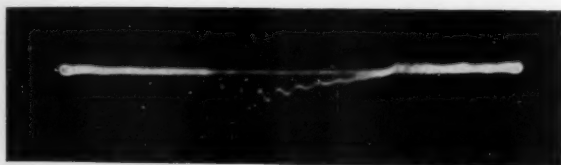
Fig. f.

C



A E

Fig. g.



E

Fig. h.

F

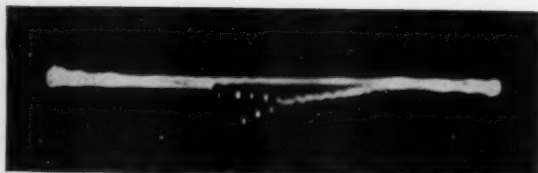


Fig. h'.

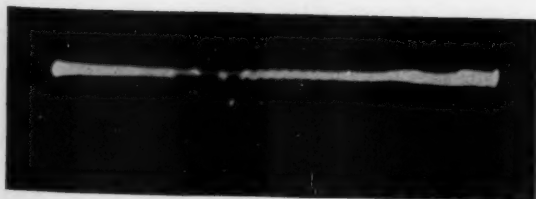


Fig. i.

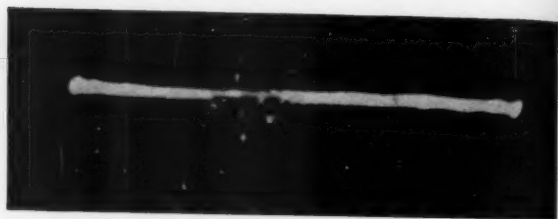


Fig. k.

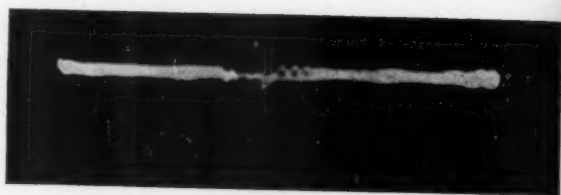


Fig. l.

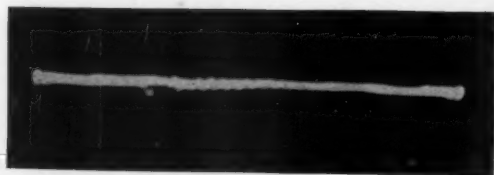


Fig. m.

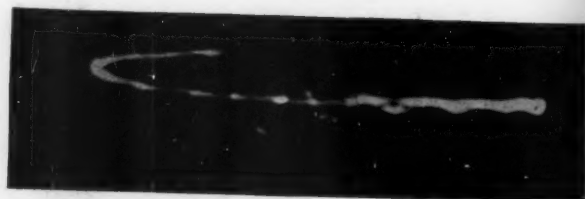


Fig. n.

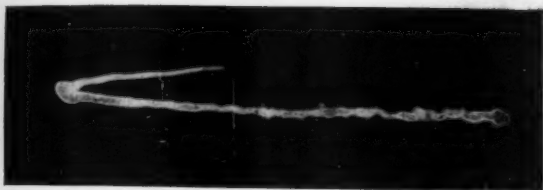


Fig. o.



Fig. p.

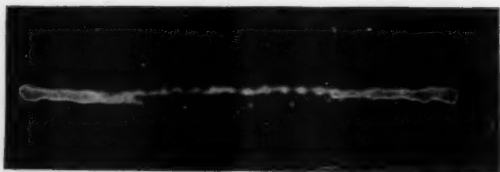


Fig. q.

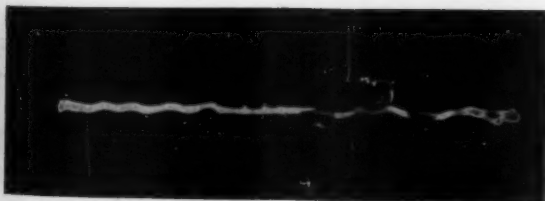
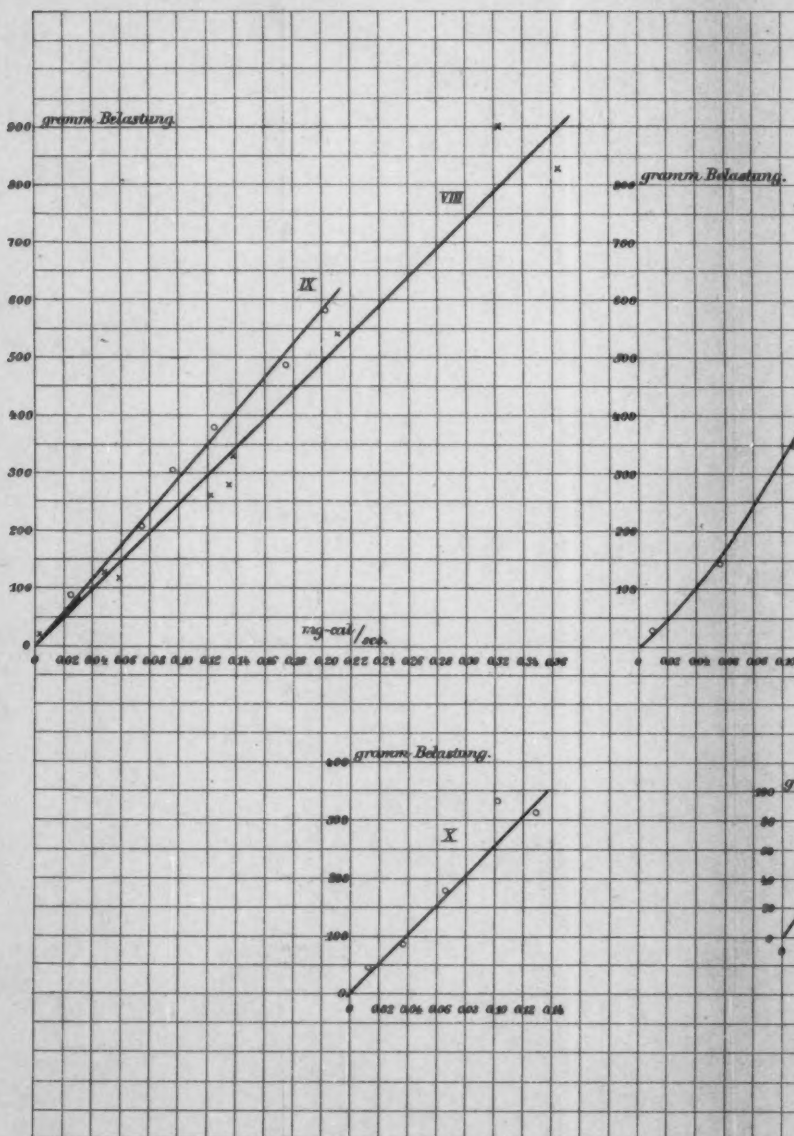
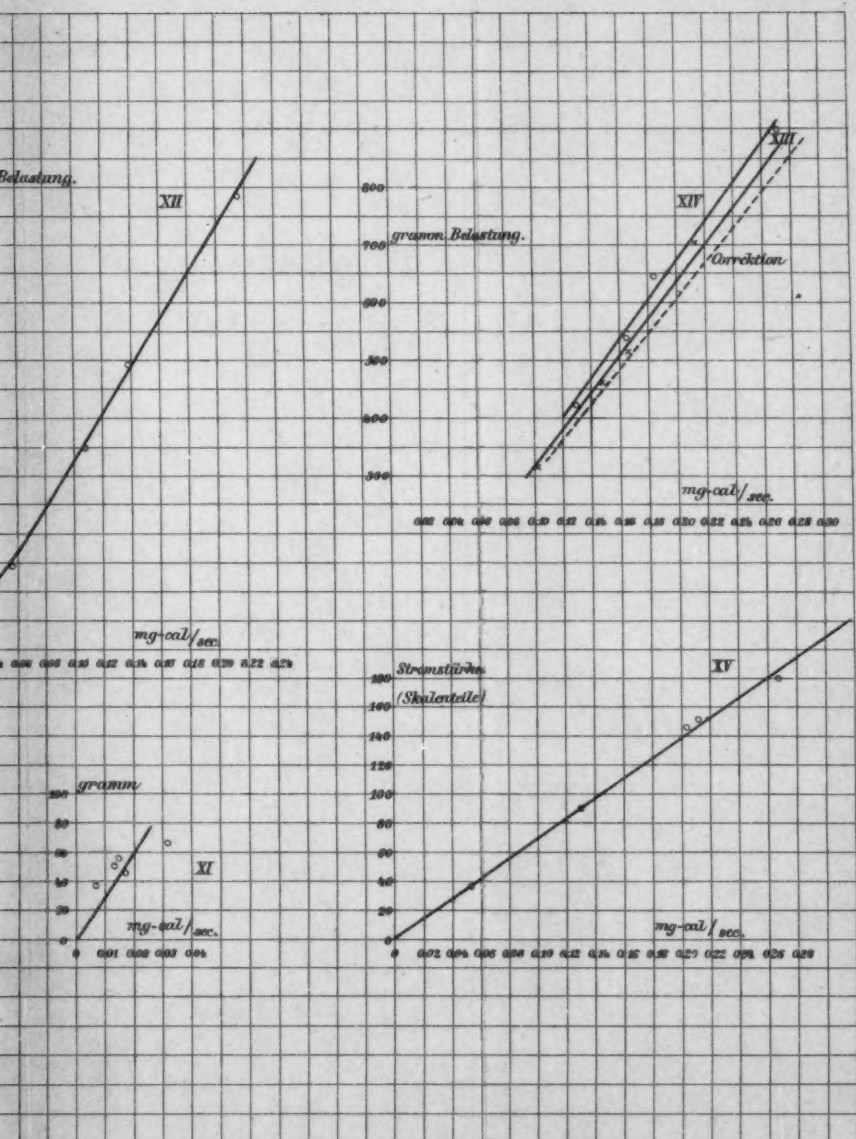
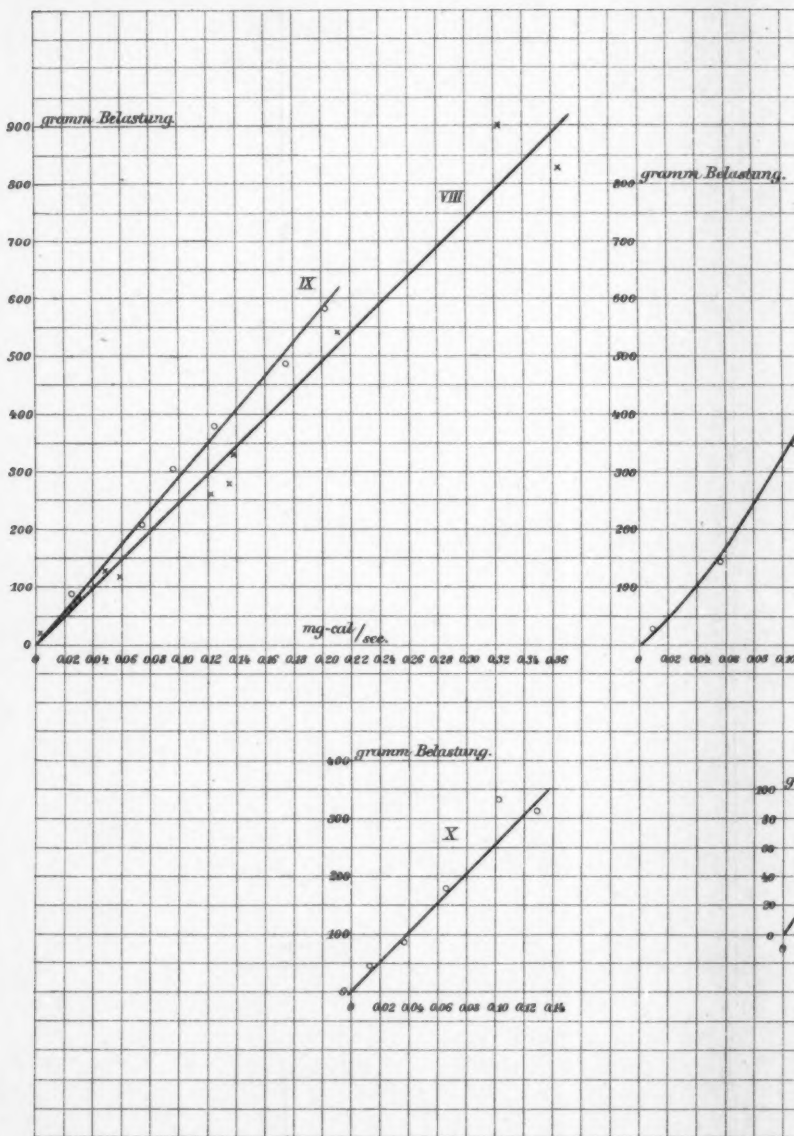


Fig. r.



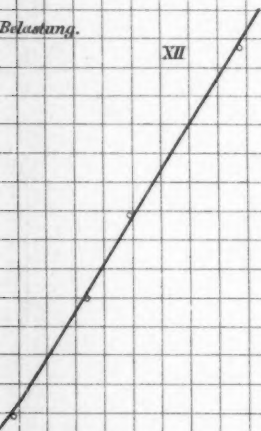






Belastung.

XII



mg-cal/sec.

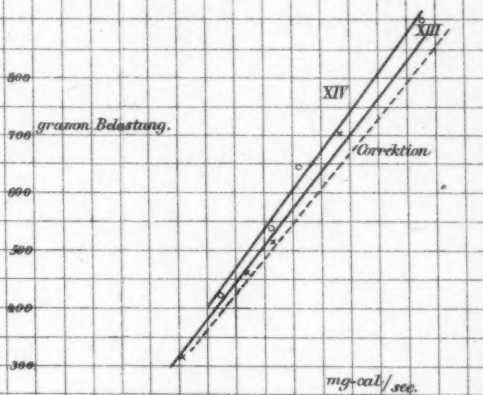
0 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.12 0.14 0.16 0.18 0.20 0.22 0.24

gramm Belastung.

XIV

XIII

Korrektion

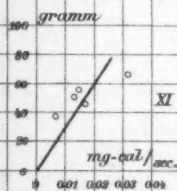


mg-cal/sec.

0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.12 0.14 0.16 0.18 0.20 0.22 0.24 0.26 0.28 0.30

gramm

XI

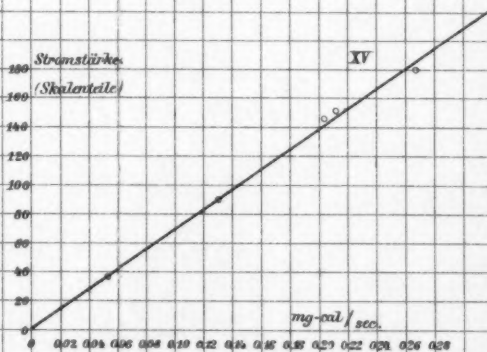


mg-cal/sec.

0 0.01 0.02 0.03 0.04

Stromstärke  
(Skalentelle)

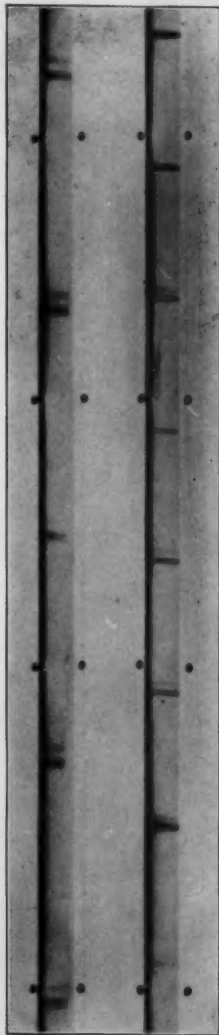
XV



mg-cal/sec.

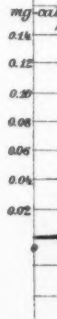
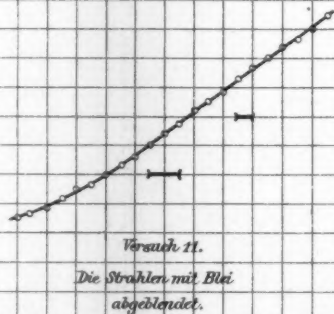
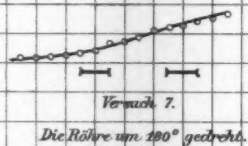
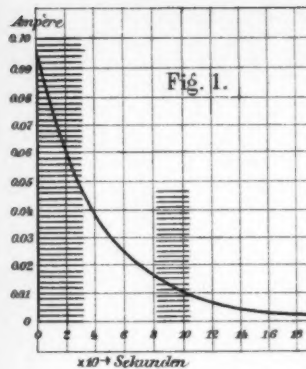
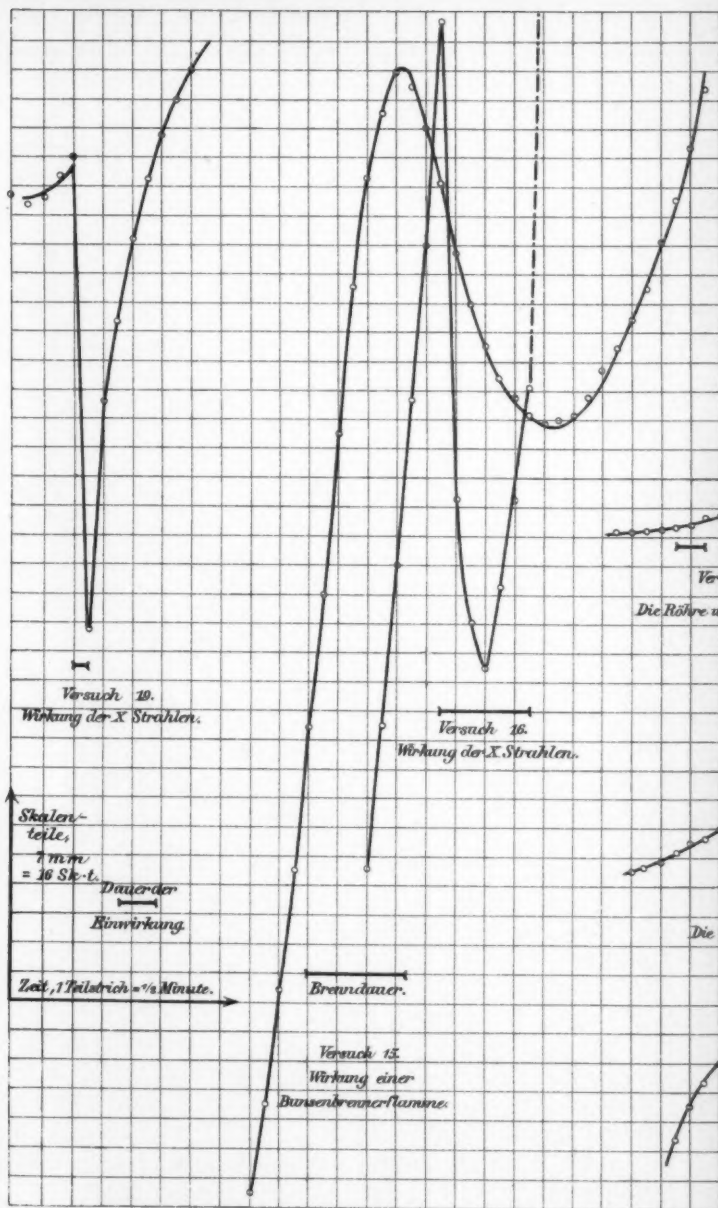
0 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.12 0.14 0.16 0.18 0.20 0.22 0.24 0.26 0.28

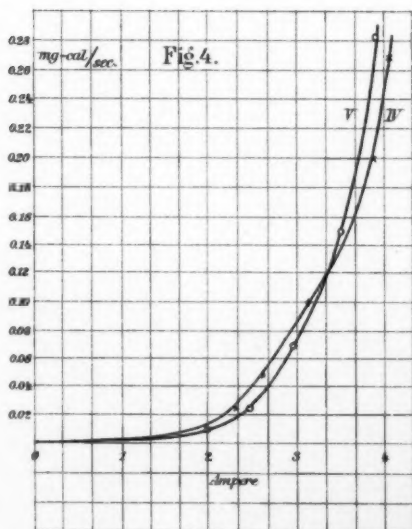
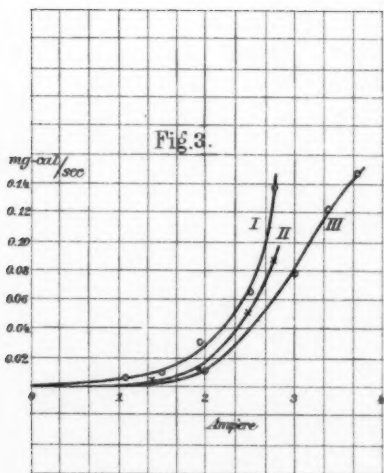
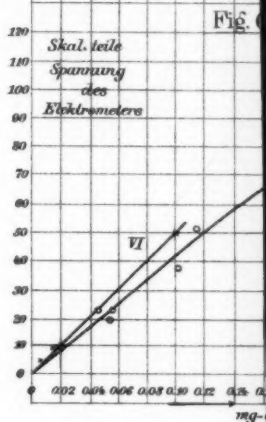
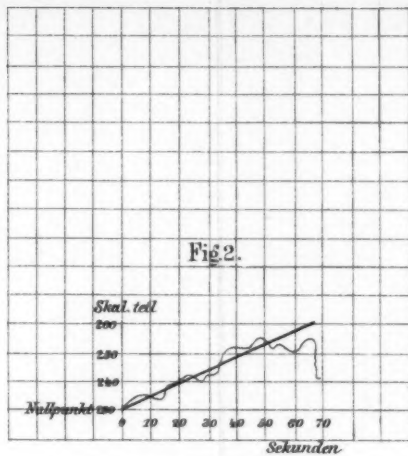


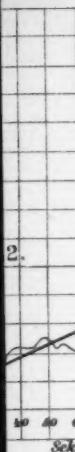


Film 3 u. 4.

E. Angerer.







0.28  
0.26  
0.24  
0.22  
0.20  
0.18  
0.16  
0.14  
0.12  
0.10  
0.08  
0.06  
0.04  
0.02



